JAHRBUCH DER CHEMIE

JAHRBUCH DER CHEMIE

BERICHT

ÜBER DIE

WICHTIGSTEN FORTSCHRITTE DER REINEN

UND

ANGEWANDTEN CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

VON

H. BECKURTS-Braunschweig, C. A. BISCHOFF-Riga, M. DELBRÜCK-Berlin, O. DOELTZ-Clausthal, J. M. EDER-Wien, P. FRIEDLAENDER-Wien, C. HAEUSSERMANN-Stuttgart, A. HERZFELD-Berlin, F. W. KÜSTER-Clausthal, W. KÜSTER-Tübingen, J. LEWKOWITSCH-London, A. MORGEN-Hohenheim, W. MUTHMANN-München

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD MEYER

BRAUNSCHWEIG

XI. JAHRGANG 1901

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1902

VORWORT.

Im abgelaufenen Jahre hat das Jahrbuch der Chemie durch den Tod M. Märcker's einen schweren Verlust erlitten. Märcker hat seit der Begründung des Jahrbuches, also ein volles Jahrzehnt, gemeinsam mit seinen Mitarbeitern die Berichte über landwirthschaftliche Chemie und die landwirthschaftlich-chemischen Gewerbe verfafst. Es schien zweckmäfsig, diese immer mehr divergirenden Disciplinen je einem hervorragenden Fachmanne zu gesonderter Bearbeitung zu übertragen, und der Herausgeber war so glücklich, die Herren Prof. Morgen in Hohenheim, Prof. Herzfeld in Berlin und Geh.-Rath Delbrück in Berlin zur Uebernahme dieser Arbeit bereit zu finden. Von denselben sind in obiger Reihenfolge die Kapitel Agriculturchemie, Technologie der Kohlehydrate und Gährungsgewerbe verfafst worden. Die Herren haben in ihren Berichten, ein Jeder auf seinem Gebiete, die beispiellos fruchtbringende Lebensarbeit Märcker's kurz gewürdigt.

Ferner haben sich Prof. Röhmann und Prof. Dürre veranlafst gesehen, die Berichterstattung über physiologische Chemie, bezw. Metallurgie niederzulegen. Auch sie gehörten dem Jahrbuche seit seiner Begründung als Mitarbeiter an. Für ihre, durch zehn Jahre geleistete treue Hülfe spricht ihnen der Herausgeber auch an dieser Stelle seinen wärmsten Dank aus. — Die Berichterstattung über physiologische Chemie hatte Herr Prof. Dr. W. Küster in Tübingen die Güte zu übernehmen; diejenige über das Hüttenfach Herr Prof. Dr. O. Doeltz in Clausthal.

Gleichzeitig mit diesem elften Jahrgange erscheint ein Generalregister über die ersten zehn Jahrgänge des Jahrbuches. Verleger und Herausgeber hoffen damit den Lesern einen Dienst zu erweisen; denn es ist wohl kein Zweifel, wie sehr durch ein solches Hülfsmittel die Benutzung der älteren Jahrgänge erleichtert wird.

Braunschweig, im Mai 1902.

Der Herausgeber:
Richard Meyer.

Verzeichnifs der Mitarbeiter.

Professor Dr. H. Beckurts, Geh. Medicinalrath, Braunschweig: Pharmaceutische Chemie; Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Professor Dr. C. A. Bischoff, K. Staatsrath, Riga: Organische Chemie.

Professor Dr. M. Delbrück, Geh. Rath, und O. Mohr, Berlin: Gährungsgewerbe.

Professor Dr. O. Doeltz, Clausthal: Hüttenkunde.

Professor Dr. J. M. Eder, K. K. Reg.-Rath, und Professor E. Valenta, Wien: Photographie.

Professor Dr. P. Friedlaender, Wien: Chemische Technologie der Spinnfasern.

Professor Dr. C. Haeufsermann, Stuttgart: Brenn- und Explosivstoffe; anorganisch-chemische Technik.

Professor Dr. A. Herzfeld und O. Schrefeld, Berlin: Technologie der Kohlehydrate.

Professor Dr. F. W. Küster, Clausthal: Physikalische Chemie.

Professor Dr. W. Küster, Tübingen: Physiologische Chemie.

Dr. J. Lewkowitsch, London: Technologie der Fette und Erdöle.

Professor Dr. Richard Meyer, Braunschweig: Theer- und Farbenchemie.

Professor Dr. A. Morgen und Dr. W. Zielstorff, Hohenheim: Agriculturchemie.

Professor Dr. W. Muthmann, München: Anorganische Chemie.

INHALTSVERZEICHNISS.

Physikalische Chemie.

Von

F. W. Küster.

Im Laufe des Berichtsjahres, am 1. April 1901, verstarb zu Grenoble im 71. Lebensjahre François Raoult, der Entdecker der einfachen Beziehungen zwischen Dampfdruck, Siedepunkt, Gefrierpunkt und molekularer Concentration der Lösungen. Seine Entdeckungen schufen eine neue und sichere Grundlage für ganze grofse Gebiete der allgemeinen Chemie und sein Name ist auch allen den Fachgenossen geläufig geworden, die der allgemeinen Chemie fernstehend doch die auf die Raoult'schen Arbeiten gegründeten Methoden der Molekulargewichtsbestimmung an gelösten Stoffen kennen und schätzen gelernt haben.

Am 25. Dezember 1900 verstarb in Wien, 79 Jahre alt, Joh. Aug. Natterer, der sich, obwohl nicht Chemiker, sondern praktischer Arzt, doch durch seine bekannten Versuche über Gasverdichtung ein dauerndes Andenken in der Geschichte unserer Wissenschaft gesichert hat.

Literatur. — Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, elementar dargestellt von W. Ostwald, sind in dritter, vermehrter Auflage erschienen [1]). Das Ostwald'-sche Buch, dessen erste Ausgabe für die wissenschaftlic. e analytische Chemie einen Wendepunkt bedeutete, ist zu bekannt, um hier nochmals ausführlicher besprochen zu werden. Es wird deshalb genügen, auf Erweiterungen und gröfsere Aenderungen der neuen Auflage gegenüber der vorhergehenden hinzuweisen. Als ganz besonders dankenswerth ist hier ein Anhang von 21 Seiten hervorzuheben, in welchem eine grofse Anzahl von Vorlesungsversuchen beschrieben sind, die in hohem Grade geeignet erscheinen, den Vortrag zu beleben und das Vorgetragene dem Verständnifs näher zu bringen.

[1]) Leipzig 1901, bei Wilhelm Engelmann. 221 S. mit 2 Fig. im Text, Preis geb. 7 Mk.

Die für die ganze neuere allgemeine Chemie grundlegenden Arbeiten, welche J. H. van 't Hoff am 14. October 1885 der Kgl. Schwed. Akad. d. Wissenschaften vorlegte, waren bislang leider so gut wie gar nicht zugänglich. Es ist deshalb sehr erfreulich, dafs diese Arbeiten jetzt durch Georg Bredig ins Deutsche übersetzt als 110. Bändchen der Ostwald'schen „Classiker der exacten Wissenschaften" erschienen sind [1]). Das Büchlein, welches den Titel „Die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand" trägt, ist vom Uebersetzer durch zahlreiche erklärende Zusätze erweitert worden.

Der Kalender für Elektrochemiker sowie technische Chemiker uud Physiker ist auch für das Jahr 1902 als 6. Jahrgang wieder pünktlich erschienen [2]). Der Herausgeber, Dr. A. Neuburger, ist derselbe geblieben. Dem entsprechend sind auch in dem Kalender selbst grössere Aenderungen nicht vorgenommen, nur einzelne Kapitel wurden ergänzt und erweitert. Leider sind nicht alle Fehler und Versehen der früheren Auflagen, auf die aufmerksam gemacht worden ist (z. B. durch Heinrich Danneel), auch wirklich berichtigt worden.

Von J. H. van 't Hoff's bekannten „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie" ist das erste Heft in zweiter Auflage erschienen [3]). Es ist noch keine lange Zeit verstrichen, seit die erste Auflage der Vorlesungen des berühmten Verfassers ausgegeben worden ist. Dem entsprechend zeigt die zweite, jetzt vorliegende Auflage auch nur einige wenige Aenderungen, da auf dem in diesem ersten Hefte behandelten Gebiete während der letzten Jahre umgestaltende Errungenschaften nicht zu verzeichnen waren. Es wird deshalb genügen, auch an dieser Stelle auf das Erscheinen der neuen Auflage aufmerksam gemacht zu haben.

Die Normalelemente gehören zu den wichtigsten Normalien, deren sich nicht nur der Anorganiker, sondern vor Allem auch der Physikochemiker bei der Ausführung seiner Messungen zu bedienen pflegt. W. Jaeger, als hervorragende Autorität auf diesem Gebiete bekannt, hat sich deshalb ein Verdienst dadurch erworben, dafs er ein Büchlein über „Die Normalelemente und ihre Anwendung in der elektrischen Mefstechnik" geschrieben hat [4]). Dieses enthält in kurzer Darstellung das nach dem jetzigen Standpunkte in theoretischer und praktischer Hinsicht Wissenswerthe über Normalelemente. Dafs den neuesten Fortschritten auf diesem Gebiete, wie sie durch die Arbeiten der technischen Reichsanstalt und andere Untersuchungen erzielt wurden, Rechnung getragen ist,

---

[1]) Leipzig 1900, bei Wilhelm Engelmann. 106 S. mit 7 Fig. im Text, Preis geb. 1,60 Mk. — [2]) Berlin W. 35, M. Krayn's Verlag. — [3]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1901. — [4]) Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1902. 131 S. mit 38 Fig., Preis 6 Mk.

ist selbstverständlich. Es läfst sich auch sagen, dafs das Buch gerade zur rechten Zeit erschienen ist, indem das Gebiet wenigstens zum vorläufigen Abschlufs gebracht sein dürfte. Das Studium des Buches, das kein Anorganiker und Physikochemiker unbeachtet lassen darf, ergiebt als wichtiges Resultat, dafs die Normalelemente bei Präcisionsmessungen viel weiterer Anwendung fähig sind, als man bislang vielfach annahm. Dankenswerth ist es, dafs der für den Chemiker so wichtige Compensationsapparat eine besonders ausführliche Berücksichtigung gefunden hat.

Hülfsmittel. — L. Marchis[1]) hat sich sehr eingehend mit den dauernden Aenderungen des Glases und den dadurch bedingten Verschiebungen des Nullpunktes der Thermometer beschäftigt. In der zweiten Mittheilung zieht er die Schlüsse aus seinen Untersuchungen und stellt Forderungen über die Behandlung der Präcisionsthermometer auf, die allerdings nur schwer zu erfüllen sein werden. So sollen diese Thermometer dauernd bei den Temperaturen aufbewahrt werden, für deren Messung sie bestimmt sind.

An Stelle der gewöhnlichen Thermometer kann man sich in vielen Fällen mit grofsem Vortheil der Widerstandsthermometer bedienen. Paul Chroustchoff[2]) hat das bei kryoskopischen Messungen gethan. Sein Instrument bestand aus einer Platinsilberlegirung und gestattete die Milligrade noch mit Sicherheit zu bestimmen. Als Vergleichswiderstand diente ein ganz gleicher Draht, der bei gleicher Temperatur genau gleichen Widerstand hatte. Er befand sich während der Messung in dem reinen, auf seinen Schmelzpunkt abgekühlten Lösungsmittel. So zuverlässig nun auch die Widerstandsthermometer für Messungen solcher Temperaturen sind, die man leicht anderweitig controliren kann, so unzuverlässig werden sie da, wo weite Extrapolationen nothwendig werden. So war auf Grund einer solchen Extrapolation durch Messung mit einem Platinwiderstandsthermometer der Siedepunkt des Wasserstoffs zu —238,4° angegeben, während er nach James Dewar[3]) doch sehr viel niedriger liegt. Dieser fand mit Gasthermometern, die unter sehr kleinem Druck mit Wasserstoff und mit Helium gefüllt waren, unter vorzüglicher Uebereinstimmung der Einzelversuche —253,0°; —253,37°; —252,8°; 252,68° und —252,84°, im Mittel —252,5°. Der Siedepunkt des Sauerstoffs wurde ebenso zu —182,5° gefunden. Mit Wasserstoff (oder Helium) unter kleinem Druck gefüllte Thermometer sind also auch noch bei den allertiefsten Temperaturen zulässig.

Thermoelemente, welche zum Bestimmen hoher Temperaturen benutzt werden sollen, lassen sich sehr gut dadurch aichen,

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 553—604 und 605—612. — [2]) Compt. rend. de l'Acad. 132, 955—957. — [3]) Amer. Journ. of Science [4] 11, 291—301.

dafs man mit ihrer Hülfe den Schmelzpunkt geeigneter Metalle bestimmt, die in Gestalt kurzer Drähte in die Löthstelle des Thermoelementes eingeschmolzen werden. Es ist deshalb natürlich nothwendig, den Schmelzpunkt der zum Aichen dienenden Metalle auf das Genaueste zu kennen. Geeignet als Aichmetall ist besonders das Gold, das so sehr leicht in absoluter Reinheit herzustellen ist. L. Holborn und A. Day[1]) haben deshalb seinen Schmelzpunkt auf das Sorgfältigste bestimmt. $^1/_2$ kg des Metalles wurde im Graphittiegel elektrisch erhitzt, und zwar in Kohlendioxydatmosphäre. Beim Anheizen sowohl wie beim Abkühlen wurde die Temperaturcurve aufgenommen, die einen Schmelzpunkt von 1063,5° ergab. Die oben erwähnte „Drahtmethode“ (Einschmelzen des Metalles, 0,03 g, in ein Thermoelement) gab den Schmelzpunkt 1063,9°. Beim Schmelzen in Sauerstoff kommen Störungen, da sich das Gas im Metall löst. Zum Aichen der Thermoelemente kann man mit Vortheil auch Kupfer verwenden, das in Luft bei 1064,9° schmilzt.

Für die Messung sehr kleiner Temperaturänderungen, wie sie z. B. bei gewissen calorimetrischen Arbeiten oder auch bei Gefrierpunkten sehr verdünnter Lösungen vorkommen, genügen auch die empfindlichsten Quecksilberthermometer und Bolometer nicht mehr. Durch Anwendung von Thermoelementen ist es nun aber H. v. Steinwehr[2]) gelungen, noch zehntel Milligrade mit Genauigkeit zu messen. Der Verfasser verwandte 20 Eisen-Constantanelemente mit 15,7 Ohm innerem Widerstande, die mit einem d'Arsonval-Galvanometer von 20 Ohm Widerstand verbunden waren. Die Empfindlichkeit des Instrumentes war bei einem Scalenabstande von 1,65 m $6{,}65 . 10^{-9}$ Amp. für den commutirten Millimeter. Bei den Messungen wurde übrigens nicht commutirt. Das Instrument gab bei einer Temperaturänderung von $4{,}5 . 10^{-4}$ Grad 1 mm Ausschlag, so dafs es also möglich ist, 0,0001° noch gut zu messen. Diese aufserordentliche Genauigkeit der Temperaturmessung wird sich für sehr viele Zwecke mit grofsem Vortheil verwenden lassen.

L. W. Winkler[3]) hat den Correctionswerth des Quecksilbermeniscus von Neuem bestimmt, und er ist für weitere Röhren zu Resultaten gelangt, die ziemlich beträchtlich gröfser sind, als die seiner Zeit von Bunsen angegebenen und bis zur Gegenwart wohl ausschliefslich benutzten.

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärme ist von Louis Kahlenberg[4]) beschrieben worden.

---

[1]) Ann. Phys. [4] **4**, 99—103. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **38**, 185—199; noch ausführlicher in der Dissertation, Göttingen 1900. — [3]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **40**, 403—404. — [4]) The Journ. of phys. Chem. **5**, 215—235.

Felice Garelli und Vittorio Bassani[1]) haben Arsenbromür und Antimonbromür als Lösungsmittel bei kryoskopischen Versuchen studirt. Aus Messungen mit Benzol, Bromoform, Jod und Arsenjodür in Arsenbromür folgt 194,2 als molekulare Gefrierpunktserniedrigung. Sind Arsenchlorür und Zinnjodid gelöst, so fallen, vielleicht in Folge von Dissociation, die Gefrierpunkte zu niedrig aus. Bei Antimonchlorür ist die Erniedrigung umgekehrt zu klein, bei Antimonbromür tritt sogar eine Erhöhung des Schmelzpunktes ein, was durch den Küster'schen Satz über den Schmelzpunkt isomorpher Mischungen erklärt wird. — Antimonbromür als Lösungsmittel giebt die Molekularerniedrigung 264. Auch hier treten, wie nicht anders zu erwarten, Anomalien durch Bildung isomorpher Mischungen auf.

Das Landsberger'sche Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung[2]) leidet an dem Uebelstande, dafs ziemliche Mengen des Lösungsmittels gebraucht werden. C. N. Riiber[3]) vermeidet diesen Uebelstand dadurch, dafs die Dämpfe des Lösungsmittels, welche durch die Lösung gestrichen sind, immer wieder condensirt in den Dampfentwickler zurückgeleitet werden. Es gelingt so, mit 70 ccm, ja im Nothfalle mit 30 ccm Lösungsmittel auszukommen.

Da gegenwärtig wohl die Mehrzahl der Spannungsmessungen auf das Weston-Element bezogen wird, war eine Angabe von Cohen von Bedeutung, dafs dieses Element nicht als Normalelement brauchbar sei, indem sowohl das Cadmiumamalgam als auch das Cadmiumsulfat Umwandlungen erlitten, die sich auch aufserhalb ihrer Stabilitätsgrenzen leicht erhielten. Im Hinblick auf die grofse Wichtigkeit der Sache ist das Normal-Weston-Element in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch W. Jaeger und St. Lindeck[4]) nochmals sorgfältigst studirt worden. Es zeigte sich, dafs sich das von Cohen benutzte Amalgam von 14,3 Proc. Cadmium allerdings bei 0° umwandelt, dafs die Umwandlung bei 10° aber schon zurückgeht, und dafs das von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt benutzte und empfohlene Amalgam von 13 Proc. diese Umwandlung ebenso wenig erleidet als das Cadmiumsulfat. Es zeigte sich ferner, dafs die früheren Angaben über Spannung und Temperaturcoëfficient des Clark- und des Weston-Elementes durchaus zutreffend sind. Alles in Allem ist das Weston-Element als das beste aller bekannten Normalelemente nach wie vor zu empfehlen, nur darf das Amalgam nicht mehr als 13 Proc. Cadmium enthalten.

---

[1]) Atti Rend. Acad. dei Lincei [5] 10, I, 255—262. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 1898, S. 10. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1060—1064. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 641—664.

Das Kupfervoltameter ist von W. K. Shepard[1]) so weit verbessert worden, dafs man mit demselben trotz ziemlich kleiner Dimensionen (Platten $10^1/_2$ bis 19 cm) Ströme bis zu 30 Amp. messen kann. Selbst bei einer Stromdichte von 0,45 Amp. auf 1 qcm bleiben die Abweichungen noch unterhalb 1 Proc. Die erforderliche Kupfersulfatlösung vom Vol.-Gew. 1,20 wird durch Auskochen luftfrei gemacht, eine Stunde lang mit metallischem Kupfer digerirt und mit ein wenig Ammoniumchlorid versetzt. An den sorgfältig gereinigten Platten müssen alle Kanten und Ecken abgeschliffen und polirt werden. Die Temperatur ist zwischen 20 und 40° zu halten. Strommesser können mit diesem Voltameter, dessen Stromdichte dreimal so grofs sein darf, als es bei früheren Instrumenten der Fall war, bis auf 0,1 Proc. sicher nachgeaicht werden; es werden übrigens zweckmäfsig zwei Kathodenplatten zwischen drei Anoden angewendet.

Die bekannten, durch Diffusion von Kupfersulfat und Ferrocyankalium in Thonzellen hergestellten halbdurchlässigen Wände von Kupferferrocyanat waren immer noch recht wenig widerstandsfähig. H. N. Mosse und D. W. Horn[2]) haben nun dieselbe Membran sehr viel widerstandsfähiger dadurch gemacht, dafs sie bei der Erzeugung an Stelle der einfachen Diffusion die Elektrolyse zu Hülfe nahmen. So hergestellte Membrane blieben bei $4^1/_2$ Atm. noch intact, jedoch versagten bei höheren Drucken die Zellenverschlüsse, nicht die Membrane.

Stöchiometrische Untersuchungen.

Massenverhältnisse chemischer Verbindungen.

Die vor etwa acht Jahren so viel Aufsehen erregenden Untersuchungen Landolt's über etwaige Gewichtsänderungen bei chemischen Umsetzungen[3]) hatten solche Aenderungen in gewissen Fällen wahrscheinlich gemacht, aber doch nicht so ganz sicher bewiesen. Adolf Heydweiller[4]) hat diese Versuche deshalb fortgesetzt. Es wurden 20 Fälle von Umsetzungen untersucht, zwei derselben ergaben innerhalb der Fehlergrenzen liegende Zunahmen, 13 ebensolche Abnahmen, während bei fünf ganz sichere Abnahmen bis zu 0,217 mg eintraten. Nimmt man an, dafs eine Beziehung zwischen elektromagnetischen Kräften und der Schwerkraft die Ursache für die Gewichtsänderung ist, so hätte eine Gewichtszunahme erwartet werden dürfen, da bei den frag-

[1]) Amer. Journ. of Science [4] 12, 49—56. — [2]) Amer. Chem. Journ. 26, 80—86. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 1893, S. 2 f. — [4]) Ann. d. Phys. [4] 5, 394—420.

lichen Reactionen eine Abnahme der magnetischen Permeabilität erfolgt. Da der Effect thatsächlich der umgekehrte war, bleibt der Grund der unbestreitbar auftretenden Gewichtsänderungen unbekannt. Es ist möglich, dafs er in der Aenderung der freien Energie der Systeme zu suchen ist. Die Aenderungen sind übrigens so klein, dafs der mit gewöhnlichen Hülfsmitteln arbeitende Chemiker sie niemals wahrnehmen wird, denn sie bleiben immer unter 0,0001 Proc.

Bohuslav Brauner[1]), der unermüdliche und unerschrockene Kämpfer für den Sauerstoff als Basis der Atomgewichte, hat sich ein viertes Mal zu dieser Frage geäufsert, diesmal veranlafst durch das sogenannte „Hallenser Circular", das den Zweck verfolgte, für die Wiederherstellung der Wasserstoffeinheit Stimmung zu machen. Sehr viel Neues vermochte der Verfasser naturgemäfs nicht mehr über einen Gegenstand zu sagen, der schon von den verschiedensten Forschern so nach allen Seiten hin behandelt worden war. Nichtsdestoweniger ist der Aufsatz, der rein sachlich und ohne jedes Vorurtheil die Frage nochmals von allen Seiten her beleuchtet, sehr lesenswerth, er wird sicher das Seine dazu beitragen, eine endliche und endgültige, allgemeine Einigung auf Sauerstoff gleich 16 als Grundlage herbeizuführen.

Stöchiometrie gasförmiger Stoffe.

Dem Ziele, den absoluten Nullpunkt wirklich zu erreichen, bringt uns die Vervollkommnung der technischen Hülfsmittel immer näher, jedoch ist die Annäherung eine asymptotische. Die tiefste Temperatur, die bis jetzt erreicht wurde, $T = 9^0$, entstand nach Angabe James Dewar's[2]) in einer Arbeit „Der absolute Nullpunkt und damit im Zusammenhang stehende Probleme" durch Entlasten von Helium, das durch festen Wasserstoff auf 13° abgekühlt war. Da des Heliums kritische Temperatur erst bei etwa 5° zu liegen scheint, so konnte es bislang nicht verflüssigt werden. Zur Temperaturmessung sind bei den hier in Frage kommenden Temperaturen Widerstandsthermometer ganz unbrauchbar, da sich der Widerstand der Metalle bei den sehr tiefen Temperaturen ganz verschieden ändert, jede Extrapolation also ganz unsicher wird. Fällt die Temperatur von $T = 273^0$ auf $T = 20,5^0$ (siedender Wasserstoff), so fällt der Widerstand bei Kupfer von 1 auf $^1/_{105}$; bei Silber auf $^1/_{24}$; bei Gold auf $^1/_{30}$; bei Eisen auf $^1/_{8}$ u. s. w. Die mittlere specifische Wärme des Wasserstoffs vom Schmelzpunkte bis zum Siedepunkte ist etwa 6, der flüssige Wasserstoff hat also bei Weitem die gröfste bekannte specifische Wärme

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 26, 186—202. — [2]) Chem. News 84, 49—51.

und er ordnet sich dem Dulong-Petit'schen Gesetz unter. Auch hinsichtlich des Brechungsvermögens entspricht der flüssige Wasserstoff den Forderungen der Theorie, denn sein Brechungsindex, dessen theoretischer Werth 1,11 ist, wurde zu 1,12 gefunden. — Hinsichtlich der wirklichen Erreichung des absoluten Nullpunktes ist Geoffrey Martin[1]) sehr guten Muthes, der die Löthstelle eines Thermoelementes mit festem Wasserstoff vorkühlen und dann durch den Strom weiter kühlen will. Er hofft, dafs die Joule'sche Wärme nicht hinderlich sein wird, indem sie bei $T = 13^{\circ}$ schon verschwindend klein sein dürfte. Jedenfalls ist der Ausführung der Versuche mit Spannung entgegenzusehen.

Wenn sich ein vollkommenes Gas ohne Leistung äufserer Arbeit ausdehnt, so tritt keine Wärmeverschiebung auf. Nach Morris W. Travers[2]) ist nun Wasserstoff auch insofern ein mehr als vollkommenes Gas, als es bei Zimmertemperatur bei Ausdehnung ohne Arbeitsleistung sogar Wärme bildet. Bei —80° und 200 Atm. Druck aber ist diese Uebervollkommenheit verloren gegangen, denn die Ausdehnung erfolgt hier ohne Temperaturänderung. Unterhalb —200° und bei ebenfalls 200 Atm. wird der Wasserstoff sogar unvollkommen, denn nun kühlt er sich beim Ausströmen aus einem Ventil nach dem Linde'schen Princip sogar progressiv selbst weiter ab, so dafs er leicht verflüssigt werden kann. Deshalb läfst sich flüssiger Wasserstoff verhältnifsmäfsig leicht und billig dadurch herstellen, dafs man das zu entlastende Gas bei 200 Atm. dadurch auf —200° bringt, dafs man es durch Luft kühlt, die bei 100 mm Druck siedet. So gewonnener flüssiger Wasserstoff diente zur Trennung von Neon und Helium durch fractionirte Destillation.

Auf S. 155 des 1. Bandes des grofsen Ostwald'schen Handbuches der Allgemeinen Chemie findet sich die sehr merkwürdige Behauptung Bohr's wiedergegeben, dafs Sauerstoff bei einem sehr kleinen Drucke, nämlich bei 0,7 mm Quecksilber, eine Unstetigkeit des Werthes $p.v$ zeige, nachdem dieser Werth bis dahin sehr stark angestiegen war, anstatt die zu erwartende Constanz zu zeigen. Um die von vornherein sehr unwahrscheinliche Angabe Bohr's zu prüfen, hat Lord Rayleigh[3]) ein neues Manometer construirt, das gestattet, Drucke bis zu dem aufserordentlich kleinen Betrage von $^1/_{2000}$ mm Quecksilber zu messen. Trotz dieser aufserordentlichen Leistung ist der Apparat verhältnifsmäfsig einfach. Die Messung besteht darin, dafs Spitzen durch Drehung eines Brettes um eine Axe zur Berührung mit dem Quecksilber gebracht werden, und dafs die Drehung des Brettes durch Spiegel, Fernrohr und

[1]) Chem. News 84, 73. — [2]) Phil. Mag. [6] 1, 411—423. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 713—734 und Proc. Roy. Soc. London 196, 205—223.

Scala gemessen wird. — Es zeigte sich übrigens, dafs nicht nur Sauerstoff, sondern auch alle anderen untersuchten Gase bei diesen kleinen Drucken dem Boyle'schen Gesetz gewissenhaft folgen, höchstens zeigten sich beim Wasserstoff unsichere Abweichungen.

A. Winkelmann[1]) hat die Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium bei höherer Temperutur studirt. Aus dem Verhältnifs der diffundirten Menge des Gases zum Druck mufs man schliefsen, dafs nicht die unzersetzten Molekeln H_2, sondern die durch Dissociation entstandenen Atome diffundiren.

Wenn man einen verdünnten Dampf vom Volumen V_0 auf das Volumen v_0 zusammenprefst, und voraussetzt, dafs er während der ganzen Compression den Gasgesetzen gehorcht, so berechnet sich nach H. Crompton[2]) aus der geleisteten Arbeit für die latente Verdampfungswärme der Ausdruck: $2 R T l \frac{V_0}{v_0}$. Vergleicht man mit dieser Berechnung die Messungen Cailletet's und Mathias' am Kohlendioxyd, am Stickstoffoxydul und am Schwefeldioxyd, so zeigt sich innerhalb weiter Grenzen der Temperatur und des Druckes gute Uebereinstimmung. Die gesättigten Dämpfe weichen nun von den Gasgesetzen mehr oder weniger in dem Sinne ab, dafs sie compressibler sind, als sie es sein sollten, dafs die Dampfdichten also gröfser sind, als es den normalen Molekulargewichten entspricht. Diese Thatsache erklärt, dafs die wie oben berechneten Verdampfungswärmen meist etwas gröfser sind (um 5 bis 10 Proc.), als die gemessenen. Stoffe, welche bei der Verflüssigung die Erscheinung der Molekularaggregation zeigen, also namentlich Hydroxylverbindungen (Alkohole), zeigen umgekehrt höhere Werthe, als die berechneten.

Stöchiometrie der Flüssigkeiten.

Bezüglich des kritischen Zustandes kommt J. J. Kanonnikow[3]) auf Grund der vorhandenen experimentellen Daten zu folgenden Schlüssen: 1. Das experimentell gefundene kritische Volumen ist gleich dem Doppelten der Gröfse b in der Formel von van der Waals. — 2. Die van der Waals'sche Gröfse b steht in bestimmter Relation zum wahren, von den Molekülen eingenommenen Raume. Es ist $b = 4\sqrt{2}\, r\, d$, worin r die Lorenz-Lorentz'sche Constante $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) d}$, d die theoretische Dichte des Stoffes bezeichnet. — 3. Im kritischen Punkt findet eine Veränderung der Werthigkeit des Kohlenstoffs und Sauerstoffs statt, wobei ersterer sechs-, letzterer vier- bis sechswertig werden kann. — 4. Im kritischen

---

[1]) Ann. d. Phys. [4] 6, 104—115. — [2]) Proc. Chem. Soc. 17, 61—63. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 197—230; nach Chem. Centr. 1901, II, S. 8.

Punkt hat ein Stoff denselben Zustand und dieselbe Structur, wie in verdünnter Lösung.

Die Dichte des Kupferjodürs war von Hugo Schiff zu 4,41 gefunden und das Molekularvolumen daraus zu 43,08 berechnet. Die Summe der Volumina der in der Molekel vorhandenen Atome ist aber nur 7,6 + 27,67 = 34,73, so dafs die Bildung der Verbindung hiernach unter ganz ungewöhnlich grofser Dilatation erfolgen müfste. Diese Verhältnisse sind mehrfach Grundlage von Speculationen gewesen, sehr mit Unrecht, denn wie W. Spring[1]) jetzt nachgewiesen hat, ist in Wahrheit die Dichte des Stoffes D_{15} = 5,653, das Molekularvolumen somit 33,61, so dafs die Bildung unter unbedeutender Contraction erfolgt.

Ph. A. Guye und L. Perrot[2]) haben zur schnellen und bequemen Messung von Oberflächenspannungen eine empirische Formel abgeleitet, welche die Resultate der Tropfenzählung corrigirt für die Zahl der fallenden Tropfen und für die Zeit der Bildung eines jeden Tropfens. Es ist so ermöglicht, aus der Zahl der Tropfen die Oberflächenspannung exact abzuleiten.

Stöchiometrie fester Stoffe.

Auf Grund von Beobachtungen Verschiedener ist die dem Referenten und auch wohl anderen Fachgenossen von jeher unsympathische Lehre entstanden, dafs der Ausscheidung von Krystallen aus Lösungen in der Regel, wenn nicht gar immer, eine Abscheidung der Substanz in Tröpfchen vorhergeht. Diese Lehre ist von Theodore William Richards und Ebenezer Henry Archibald[3]) durch Ausführung von Momentphotographien bei 4000 facher Vergröfserung glücklich beseitigt worden. Ihre Entstehung ist auf die Unvollkommenheit des menschlichen Auges zurückzuführen, indem die ersten Krystallkeime so schnell wachsen, dafs das Auge der Veränderung nicht zu folgen vermag, so dafs das Gebilde undeutlich als Tröpfchen erscheint. Die Momentmikrophotographie läfst aber sowohl im gewöhnlichen, wie auch im polarisirten Lichte von vornherein deutlich Krystallstructur erkennen. Kügelchen sind niemals beobachtet worden.

Eine sehr interessante Untersuchung über das Schwefeltrioxyd hat Rudolph Schenck[4]) ausgeführt. Ueber die Wechselbeziehungen der beiden krystallisirten Formen dieses Stoffes waren die Ansichten bislang noch getheilt. Die Einen nahmen physikalische Isomerie an, die Anderen Polymorphie, noch Andere hielten die asbestförmige Modification für ein allerdings sehr niedriges Hydrat des Schwefeltrioxyds, da in absolut wasserfreier Substanz

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 79—80. — [2]) Compt. rend. 132. 1043—1044. — [3]) Amer. Chem. J. 26, 61—74. — [4]) Liebig's Ann. 316, 1—17.

dieses Gebilde überhaupt nicht auftreten sollte. Durch Studien an den festen Stoffen konnte die Frage nach dem Wesen der verschiedenen Formen überhaupt nicht gelöst werden, der Verfasser beschäftigte sich deshalb etwas eingehender mit dem Stoffe im geschmolzenen Zustande. Er zeigt zunächst einen für Flüssigkeiten ganz abnorm grofsen Ausdehnungscoëfficienten von rund 0,003, obwohl er von der kritischen Temperatur, die bei 216° liegt, noch weit entfernt ist. Besonders auffallend ist bezüglich der Ausdehnung eine sehr beträchtliche thermische Nachwirkung. Diese deutet auf einen langsam verlaufenden chemischen Vorgang hin, der am deutlichsten wird, wenn die Flüssigkeit nach dem Erhitzen auf höhere Temperatur in einen Thermostaten von 35° gebracht wird. Der Vorgang, der sehr wahrscheinlich eine Polymerisation ist, wird durch kleine Mengen Schwefelsäure sehr beschleunigt. Dafs wirklich Polymerisation vorliegt, zeigt die Molekulargewichtsbestimmung nach Ramsay und Shilds, ebenso, dafs die Polymerisation mit steigender Temperatur zurückgeht, um bei 78° unter die Grenze der Nachweisbarkeit zu sinken. Das durchsichtige, prismatische Trioxyd dürfte demnach der monomolekulare, das asbestartige aber der polymerisirte Stoff sein. Ueber die Molekulargröfse des Letzteren ist einstweilen noch nichts bekannt.

Die verdünnten Lösungen.

W. Spring[1]) hat beim Durchleuchten flüssiger Lösungen Unterschiede im Verhalten der normalen und der colloïdalen Lösungen gefunden. Beim Durchleuchten verschiedener Gläser machen sich dieselben Unterschiede bemerkbar, und zwar charakterisiren sich die Gläser, welche mit Metallen (Gold, Silber, Kupfer) gefärbt sind, als colloïdale Lösungen, während die durch farbige Silicate gefärbten Gläser „optisch leer“ sind und sich hierin den echten Lösungen anschliefsen.

Trotz der grundlegenden Bedeutung, welche der Begriff des osmotischen Druckes für die moderne physikalische Chemie besitzt, ist diese Gröfse doch nur in wenigen Fällen direct mit gutem Erfolge gemessen worden, was durch die bekannte Schwierigkeit solcher Messungen erklärt wird. G. Flusin[2]) hat die Zahl der gelungenen Messungen um einige erhöht. Ein- und zweiprocentige Lösungen von Saccharose, Glucose, Amygdalin und Antipyrin übten, durch Kupferferrocyanatmembrane von Wasser getrennt, den theoretisch zu erwartenden Druck aus. Bei Harnstoff zeigten sich Abweichungen, da die Membran diesen Stoff durchläfst. Die Geschwindigkeit der Osmose wechselt naturgemäfs mit der Gröfse und Dicke der Membran, bei gleicher Membran ist sie dem osmotischen

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 339—349. — [2]) Compt. rend. 132, 1110—1112.

Drucke proportional, dem Molekulargewichte also umgekehrt proportional.

Systematik.

H. M. Dawson[1]) hat die Polyjodide bezüglich ihrer chemischen Natur und ihrer Ionisation in wässeriger Lösung untersucht. Das Kaliumtrijodid erwies sich, wie gar nicht anders zu erwarten, als normales Kaliumsalz, das ganz wie andere binäre Salze ionisirt ist. Wasserstofftrijodid ist eine ebenso starke Säure als Wasserstoffjodid. Der Verfasser sieht in diesen doch eigentlich selbstverständlichen Resultaten merkwürdiger Weise eine Bestätigung der Abegg-Bodländer'schen Anschauungen.

Man weifs nicht, ob in den wässerigen Ammoniaklösungen gröfsere Mengen nicht ionisirten Ammoniumhydroxydes vorkommen, oder ob das Gas vorherrschend wasserfrei gelöst ist. Aehnliches gilt für die Ammoniumderivate. G. Bredig[2]) macht nun darauf aufmerksam, dafs nach Messungen Drude's die wässerigen Lösungen von Pyridin und Betaïn starke anomale elektrische Absorption besitzen, was immer auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen schliefsen lasse. Es giebt jedoch auch nicht wenig Ausnahmen von der Drude'schen Regel und über die wirkliche Menge des Ammoniumhydroxydes in der Ammoniaklösung ergiebt sich so immer noch nichts Bestimmtes.

W. Pfanhauser[3]) hat das elektrochemische Verhalten des Ammoniumnickelsulfates studirt. Aus Leitfähigkeitsmessungen ist zu schliefsen, dafs Ammoniumnickelsulfat in verdünnten Lösungen praktisch vollständig in die Componenten zerfallen ist, während in concentrirterer Lösung ziemlich beträchtliche Complexbildung vorliegt. Letzteres wurde durch Ueberführungsversuche bestätigt, aus denen zu schliefsen ist, dafs das Nickel im Complex $Ni(SO_4)_2''$ mit der Ueberführungszahl 0,507, das Ammonium mit der Zahl 0,493 wandert.

Verwandtschaftslehre.

Chemische Mechanik.

A. A. Noyes und A. A. Blanchard[4]) haben 17 Vorlesungsversuche beschrieben, welche zum Theil recht geeignet erscheinen, die wichtigsten Gesetzmäfsigkeiten der elektrolytischen Dissociation, der Reactionsgeschwindigkeit und des chemischen Gleichgewichtes zu erläutern.

[1]) Proc. Chem. Soc. 16, 215—216. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 767—768. — [3]) Ibid. 7, 698—710. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 726—752.

Bekannt ist die grofse Beschleunigung, welche die Zersetzung von Kaliumchlorat durch Mangansuperoxyd, durch Eisenoxyd, Kupferoxyd, Nickeloxyd und Kobaltoxyd erleidet. Man war geneigt, anzunehmen, dafs es sich hier nur um eine Beschleunigung in dem Sinne handele, dafs eine Art von Uebersättigung an Sauerstoff durch die Pulver beseitigt werde, dafs also alle Pulver ähnlich wirken würden. Nach Versuchen von W. H. Sodeau [1]) ist das jedoch keineswegs der Fall, indem Baryumsulfat nur sehr wenig einwirkt. Die Beschleunigung durch Eisenoxyd und dergl. ist also doch eine specifische, auf katalytische Reactionen zurückzuführende Erscheinung, kein rein mechanischer Auslösungsvorgang.

Als W. Ostwald auf der Naturforscherversammlung in München (1899) seine ersten interessanten Mittheilungen über das „schwingende" Chrom machte, berichtete F. W. Küster über dem Anschein nach ganz ähnliche periodische Erscheinungen, welche auftreten, wenn Lösungen von Polysulfiden elektrolysirt werden. Während der Grund der Erscheinung beim schwingenden Chrom noch nicht ermittelt werden konnte, ist der Anlafs der periodischen Stromschwankungen bei der gedachten Elektrolyse dem Augenscheine nach ein den Stromdurchgang erschwerender periodisch immer wieder auftretender Ueberzug von Schwefel auf der Anode, der unter Bildung von Polysulfid immer wieder gelöst wird. Es war nun nicht einzusehen, wieso dieser Vorgang sich zu einem periodischen ausbilden konnte, man hätte vielmehr das Auftreten eines stationären Zustandes erwarten sollen. Karol Koelichen [2]) hat deshalb die merkwürdige Erscheinung näher studirt. Ein Hitzdrahtinstrument zeichnete die Stromstärke selbstthätig auf einen durch ein Uhrwerk regelmäfsig bewegten Papierstreifen auf, wodurch Curvenzüge entstanden, die den bekannten Ostwald'schen Figuren zum Verwechseln ähnlich sind. Die periodischen Schwankungen treten bei einer gegebenen Lösung nur auf, wenn für Stromdichte und Spannung eine gewisse Grenze innegehalten wird; ist die Stromdichte zu klein, so erscheint der Schwefelüberzug und damit die Periode überhaupt nicht, ist die Stromdichte zu grofs, so geht der abgeschiedene Schwefel nicht wieder fort und die Schwankung bleibt ebenfalls aus. Aendert sich Temperatur, Concentration oder Schwefelgehalt der Lösung, so sind zur Herbeiführung der Periodicität andere Stromverhältnisse erforderlich; ist der Schwefelgehalt unterhalb oder oberhalb gewisser Grenzen, so lassen sich die Perioden überhaupt nicht hervorrufen. Gewisse Beobachtungen bezüglich der Lösungsgeschwindigkeit von Schwefel in Alkalisulfidlösungen, die noch weiter verfolgt werden, dürften zur endgültigen

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 17, 149—150. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 629—635.

Aufklärung der merkwürdigen Periodicität der Erscheinungen führen. Auch bei anderen Elektrolysen sind von Küster derartige Stromschwankungen beobachtet worden, die theils auf Vorgänge an der Anode, theils auf solche an der Kathode zurückzuführen sind.

Der Zerfall von Ammoniumnitrit in Stickstoff und Wasser wird sowohl durch Nitrite, wie auch durch Ammoniumsalze beschleunigt. Es ist das so gedeutet worden, dafs die Zurückdrängung der Ionisation hier das Ausschlaggebende sei, indem die Zersetzung in einem Zerfall der ungespaltenen Molekeln bestehe. In einer Arbeit: Ueber die Zersetzung des Ammoniumnitrites, machte nun Rud. Wegscheider [1]) darauf aufmerksam, dafs die thatsächliche Beschleunigung durchaus auch mit der Annahme verträglich ist, dafs gerade die Ionen das Reagirende sind:

$$NH_4^{\cdot} + NO_2' \longrightarrow N_2 + 2H_2O,$$

indem trotz der Zurückdrängung der Ionisation die Reaction durch die überwiegende Vermehrung des einen Ions beschleunigt werden mufs.

Raymann und Suls hatten beobachtet, dafs die Inversion des Rohrzuckers bei 80° durch Wasser mit zunehmender Geschwindigkeit verläuft. Das würde sich erklären, wenn die Spaltungsproducte stärker sauer sind als Rohrzucker. Ernst Cohen [2]) hat diese Annahme dadurch bestätigen können, dafs er $^1/_{40}$ n. Aethylacetat durch $^1/_{40}$ n. Natronlauge bei 25° unter Zusatz verschiedener Zuckerarten verseifte. Er fand für die Verseifungsgeschwindigkeiten die folgenden Constanten:

	—	$^1/_5$ n.	$^1/_{10}$ n.	$^1/_{20}$ n.	$^1/_{40}$ n.	$^1/_{80}$ n.
Wasser	6,86	—	—	—	—	—
Rohrzucker	—	2,01	3,12	4,29	5,19	5,88
Invertzucker	—	0,38	0,67	1,17	2,03	3,38
d-Glucose	—	0,74	1,37	2,32	3,69	4,79
d-Fructose	—	0,59	1,02	1,88	3 04	4,27
Mannit	—	5,17	5,85	6,18	6,40	6,81

Wenn man berücksichtigt, dafs die Wirkung der Zucker wesentlich durch Neutralisation der Natronlauge zu Stande kommt, so zeigt sich in der That, dafs Rohrzucker sehr viel schwächer sauer ist als Invertzucker, d-Glucose und d-Fructose. Mannit wirkt überhaupt kaum sauer.

S. Tanatar [3]) hat weitere merkwürdige Resultate beim Studium der Verbrennung von Gasen erhalten. Wenn man durch ein Gemisch von 6 Vol. Knallgas und 1 Vol. Propylen den elektrischen Funken schlagen läfst, so erfolgt keine Explosion. Ein

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 539—542. — [2]) Ibid. 37, 69—83. — [3]) Ibid. 36, 225—226.

längere Zeit anhaltender Funkenstrom bewirkt nur langsame Verbrennung des Propylens bis zu Kohlenoxyd, wobei sich das Volumen um etwa 10 Proc. verkleinert. Von dem Wasserstoff aber wird hierbei nur eine Spur verbrannt. Das Propylen wirkt also in merkwürdiger Weise schützend auf den Wasserstoff, es steht der Knallgasverbrennung als negativer Katalysator gegenüber. Wenn man das Gasgemisch direct mit einer Flamme entzündet, so brennt es ohne jede Explosion mit ruhiger, leuchtender Flamme ab. Strömt es durch eine Röhre, von welcher eine Stelle erhitzt wird, so bilden sich hier kleine, züngelnde Flämmchen, die etwa eine Spanne weit zurücklaufen und erlöschen. Das austretende Gas enthält noch den gesammten Wasserstoff, etwa 10 Proc. Sauerstoff und 17 Proc. Kohlenoxyd, aber kein Acetylen.

Interessante Beobachtungen über Katalyse hat Johannes Brode[1]) gemacht. Das Verhältnifs der Wirksamkeit verschiedener Katalysatoren auf verschiedene Reactionen ist kein constantes. Werden verschiedene Katalysatoren gleichzeitig angewendet, so ist die Wirkung theilweise additiv, oft aber schwächen sie sich gegenseitig und in noch anderen Fällen wirken sie zusammen sehr viel stärker, als es der Summe der Wirksamkeiten beider entspricht. Weiter können Stoffe, die für sich allein katalytisch unwirksam sind, die Wirksamkeit von Katalysatoren recht beträchtlich beeinflussen. Daraus, ob ein Katalysator die Ordnung einer Reaction beeinflufst oder nicht, kann man wohl schliefsen, ob eine rein katalytische Wirkung vorliegt, oder ob der Katalysator sich an Zwischenreactionen betheiligt. Der Verfasser nimmt an, dafs bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes die Wasserstoffionen rein katalytisch wirken, während Eisensalze und Molybdänsäure Zwischenreactionen veranlassen.

Die merkwürdigen Vergiftungserscheinungen an Katalysatoren[2]) sind von Rudolf Höber[3]) weiter untersucht worden, und zwar dadurch, dafs er die Gifte an die Elektroden (Platin) der Knallgaskette brachte. Cyankalium vergiftet nur die Sauerstoffelektrode, während die Wasserstoffelektrode ganz unverändert bleibt. Dieselbe Wirkung übt das Hydroxylamin aus. Umgekehrt wirkt Sublimat fast nur auf die Wasserstoffelektrode. Beide Elektroden werden von Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff vergiftet.

Karl Drucker[4]) hat einige Fälle von Katalyse im inhomogenen System untersucht. Das unlösliche Chromichlorid geht unter der katalytischen Einwirkung von sehr verschiedenen Reductionsmitteln in die lösliche Form über, und zwar wirkt Chromchlorür am energischsten. Die Wirkung steigt und fällt mit dem Reduc-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 257—307. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 1900, S. 50. — [3]) Pflüger's Archiv 82, 631—640. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 173—215 und 693—709.

tionspotentiale und mit der Concentration. Sehr schön bestätigt sich das an gemischten Ferro-Ferri-Lösungen, deren Potential aus den Messungen von Peters bekannt ist. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Arsentrioxydes wird durch Säuren sehr beschleunigt, und zwar wirken die Lösungen verschiedener Säuren gleich, wenn sie isohydrisch sind. Hydroxylionen beschleunigen noch mehr, aber auch Natriumacetatlösung übt eine ziemliche Wirkung aus. Es giebt auch negative Katalysatoren für den Vorgang, wie z. B. Amylalkohol. Bruner und Tolloczko erblicken im Lösungsvorgang fester Körper wesentlich die Diffusion des sich Lösenden in die Flüssigkeit hinein. Dann müfste die Geschwindigkeit der Lösung vom Flüssigkeitsvolumen unabhängig sein. Nach des Verfassers Versuchen mit Benzoësäure ist das aber nicht der Fall. Beim Arsentrioxyd ist übrigens die Wirkung der Wasserstoffionen der Quadratwurzel ihrer Concentration proportional, dasselbe gilt für die Hydroxylionen. Gegen die Diffusionsformel spricht auch die Thatsache, dafs sich das Arsentrioxyd unter dem Einflusse von Wasserstoffionen fast bis zur Sättigung mit constanter Geschwindigkeit löst.

Nach E. Baur [1]) bildet eine Kette

Pt | H_2 | Divers'sche Flüssigkeit [2]) | N_2 | Pt

mit einer Spannung von 0,590 Volt bei — 10° Ammoniak und die Zersetzung einer 25 proc. Lösung von Ammoniak verläuft bei 0,627 Volt umkehrbar. Trotzdem blieben Versuche, durch Vermittelung von Katalysatoren (Platinasbest, Chromnitrid, Wolframamidnitrid) aus Stickstoff und Wasserstoff Ammoniak herzustellen, ohne Erfolg.

Bekanntlich entsprechen sich in sehr vielen der untersuchten Fälle nicht die Ordnung einer Reaction und die empirische Umsetzungsgleichung. Es läfst sich das so erklären, dafs Zwischenproducte auftreten, wodurch Umsetzungsgleichungen anderer Ordnung zur Geltung kommen. Im Anschlufs an den bis zu einem Gleichgewicht verlaufenden Zerfall des Ammoniumcarbonates hat Wilder D. Bancroft [3]) darauf hingewiesen, dafs auch bei solchen umkehrbaren Reactionen Ordnungen beobachtet werden können, die mit der Gleichung nicht übereinstimmen, man solle daher die Gleichgewichte nur nach den analytischen Resultaten angeben, nicht nach den Reactionsgeschwindigkeiten ableiten.

Die Löslichkeit der Gase Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Stickstoff und Wasserstoff in sehr vielen Flüssigkeiten wurde von Gerhard Just [4]) untersucht. Die folgenden allgemein interessanten

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2385—2391. — [2]) Erhalten durch Absorption von Ammoniak in Ammonnitrat. — [3]) The Journ. of physical. Chem. 4, 705—708. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 342—367.

Resultate wurden gefunden: Ordnet man die Flüssigkeiten nach ihrem Lösungsvermögen für die einzelnen Gase, so sind die vier Reihen nicht identisch, es kommen nur einzelne übereinstimmende Theile der Reihen vor. Deshalb variirt auch das Verhältnifs der Löslichkeiten je zweier Gase in den verschiedenen Flüssigkeiten sehr stark. Ausgenommen hiervon ist nur das Verhältnifs Kohlenoxyd : Stickstoff, das immer nahe 1,44 bleibt (Abweichungen bis 4 Proc.). Der Grund hierfür ist vielleicht, dafs diese beiden Gase sowohl im Mol als auch in den kritischen Daten fast vollkommen übereinstimmen. Sehr merkwürdig ist die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur. Beim Kohlenoxyd und Stickstoff nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur immer zu, beim Wasserstoff ebenfalls mit der Ausnahme, dafs die lösende Flüssigkeit Wasser oder Anilin ist. Beim Kohlendioxyd nimmt die Löslichkeit umgekehrt mit steigender Temperatur stets ab.

Le Bel hatte beim Destilliren von 98 proc. Alkohol ein Destillat von 97,4 Proc. und einen Rückstand von 99,5 Proc. erhalten. Das ist aber nur dann möglich, wenn reiner Alkohol höher siedet als ein etwas verdünnterer. Dafs dies im Gegensatze zur landläufigen Annahme thatsächlich der Fall ist, haben William A. Noyes und R. R. Warfel[1]) nachgewiesen. Sie fanden für Alkohole wechselnden Wassergehaltes folgende Siedepunkte bei 76 cm Druck:

Proc. Alkohol	Siedepunkt	Proc. Alkohol	Siedepunkt	Proc. Alkohol	Siedepunkt	Proc. Alkohol	Siedepunkt
100,0	78,300	92,5	78,241	78,0	79,214	26,0	85,41
99,5	78,270	92,0	78,259	77,0	79,354	22,0	86,11
99,0	78,243	91,0	78,270	76,0	79,404	20,0	87,32
98,5	78,222	90,0	78,323	75,0	79,505	18,0	87,92
98,0	78,205	89,0	78,385	73,0	79,683	13,0	90,02
97,5	78,191	88,0	78,445	71,0	79,862	10,0	91,80
97,0	78,181	87,0	78,530	69,0	80,042	8,0	93,10
96,5	78,179	86,0	78,575	67,0	80,237	7,0	93,73
96,0	**78,174**	85,0	78,645	65,0	80,438	5,5	94,84
95,5	78,176	84,0	78,723	63,0	80,642	4,5	95,63
95,0	78,177	83,0	78,806	55,0	81,77	3,0	97,11
94,5	78,186	82,0	78,879	48,0	82,43	2,0	98,05
94,0	78,195	81,0	78,968	37,0	83,76	1,5	98,55
93,5	78,211	80,0	79,050	35,0	83,87	1,0	98,95
93,0	78,227	79,0	79,133	29,0	84,86	0,5	99,65

Ein Alkohol von 96 Proc. hat also in der That von allen Alkoholen den niedrigsten Siedepunkt mit 78,174°. Man kann also jeden Alkohol durch Fractioniren trennen in solchen von 96 Proc. und den überschiefsenden Bestandtheil.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 463—468.

G. Wyrouboff[1]) hat sich eingehend mit der Natur der Lösungen beschäftigt. Er hält an der Existenz besonderer Krystallmolekeln fest, führt die Polymorphie auf Verschiedenheit dieser zurück und nimmt sogar an, dafs sie nach dem Lösungsvorgang wenigstens noch einige Zeit in der Lösung fortexistiren. Er führt auch einen Versuch mit Natriumsulfat an, der das beweisen soll. Weiter theilt er Beobachtungen mit, welche denen anderer Forscher und fundamentalen Sätzen der Thermodynamik zum Theil direct widersprechen. So soll z. B. Rubidiumdichromat in der rhombischen und triklinen Form bei 14°, 26° und 43° die gleiche Löslichkeit haben, so dafs polymorphe Stoffe auch bei anderen Temperaturen als den Umwandlungstemperaturen neben einander bestehen könnten. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dafs es sich hier wenigstens in der Mehrzahl der Fälle nur um die schon so oft beobachteten Verzögerungserscheinungen handelt, dafs die als Gleichgewichte angesprochenen Zustände gar keine echten Gleichgewichte sind.

Es ist schon lange bekannt, dafs sich ganz allgemein sehr fein vertheilte Stoffe in Berührung mit ihrer Mutterlauge (oder im Gasraum auch durch Sublimation) zu gröfseren Kryställchen verdichten. Es ist das auf das allen Flüssigkeiten (und festen Körpern) eigene Streben zurückzuführen, die Oberfläche zu verkleinern. Wenn die kleineren Partikel verschwinden, während die gröfseren wachsen, so müssen erstere löslicher sein (eine gröfsere Dampfspannung besitzen). Für Quecksilberoxyd war das durch Ostwald durch elektromotorische Messungen schon nachgewiesen[2]), jedoch ist die Löslichkeit dieses Stoffes so klein, dafs sich der Befund der Prüfung durch chemische Analyse entzieht. Georg A. Hulett[3]) theilt nun aber in einer Arbeit „Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit“ an Gyps und Baryumsulfat gewonnene analoge Resultate mit, die theoretisch und praktisch von gleicher Wichtigkeit und der Controle durch chemische Analyse zugänglich sind. Bei 25° beträgt die Löslichkeit des Gypses bei einer Korngröfse von 0,002 mm (und mehr) 15,33 Millimol, bei einer Korngröfse von 0,0003 mm aber 18,2 Millimol, also etwa 18 Proc. mehr. Bleibt der letztere feine Gyps unter der Lösung stehen, so verschwinden die Partikel von kleinerem Durchmesser als 0,002 mm und die Löslichkeit fällt auf 15,33 Millimol. Noch gröfser ist der Einflufs der Vertheilung beim Baryumsulfat. Hier entspricht einer Korngröfse von 0,0019 mm die Löslichkeit von 2,29 Millimol, ist aber die Korngröfse nur 0,0001 mm, so steigt die Löslichkeit um fast 100 Proc., nämlich auf 4,15 Millimol. Die

---

[1]) Bull. soc. chim. Paris (3) **25**, 105—130. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 1900, S. 19. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 385—406.

Anwendung dieser Resultate auf die analytische Chemie, die Geologie und dergl. ergiebt sich von selbst.

L. C. de Coppet[1]) theilte Versuche mit Glaubersalz mit, die einen Beitrag zur Lehre Ostwald's über das metastabile Gleichgewicht bei Salzlösungen[2]) bilden. Der Verfasser besitzt seit 26 Jahren 39 Glasröhren, in welche Lösungen von Glaubersalz keimfrei eingeschmolzen sind, die 39,7 bis 43,6 g wasserfreies Salz auf 100 g Wasser enthalten. Diese Röhren stehen dauernd in einem Raume, dessen Temperatur nie unter 8,5° gesunken ist. Während der ersten 24 Jahre waren sechs dieser Röhren krystallisirt, im 25. und 26. Jahre krystallisirte wieder je eine Röhre bei 11,7 und 12,2°. Es kann wohl geschlossen werden, dafs nach sehr langer Zeit alle Lösungen krystallisiren werden, es giebt also keine Grenze zwischen labilem und metastabilem Zustande bei übersättigten Lösungen, d. h., der metastabile Zustand existirt hier überhaupt nicht.

Schon von verschiedenen Seiten ist darauf hingewiesen worden, dafs man sowohl aus dem Verlauf der Schmelzpunktcurven gemischter activer Körper, als auch aus der Lage der kryohydratischen Punkte von Lösungen solcher Gemische ableiten kann, ob ein inactives Gemisch ein Racemkörper, ein inactives Conglomerat oder ein pseudoracemisches Gemisch ist. J. H. Adriani[3]) macht nun darauf aufmerksam, dafs man durch systematische Aenderung der dritten, lösenden Körper, also durch Verschiebung der kryohydratischen Punkte, ermitteln kann, bei welchen Temperaturen eventuell Racemkörper auftreten, und bei welchen nicht. Der Verfasser hat so die Umwandlungstemperatur des racemischen Campheroximes bestimmt, indem er als Lösungsmittel Naphtalin (Schmelzp. 81,4°), Phenanthren (99,4°), Benzoin (137°) und Anthracen (213°) anwandte. Es konnte so constatirt werden, dafs die beiden Oxime bis 97,2° Racemkörper bilden. Im Anthracen, das den eutektischen Punkt 105,6° liefert, treten nur pseudoracemische Mischkrystalle auf. Der Umwandlungspunkt liegt bei etwa 103°.

Bei langsam fortschreitender Abkühlung schon erstarrter Legirungen treten zuweilen Unregelmäfsigkeiten auf, indem die Abkühlungscurve z. B. ein Wiederansteigen zeigt. C. F. Heycock und F. H. Neville[4]) haben diese Erscheinung an Zinnkupferlegirungen näher studirt. Es zeigte sich, dafs dieselbe darauf zurückzuführen ist, dafs Gebilde, die sich bei höherer Temperatur gebildet haben und da auch beständig sind, bei niederer Temperatur zerfallen, wobei beträchtliche Wärmemengen auftreten können. Zum Beispiel verwandeln sich einheitliche, grofse Krystalle,

[1]) Bull. soc. chim. Paris (3) 25, 393—395. — [2]) Ostwald's „Grundrifs" III, 329. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 168—172. — [4]) Proc. Roy. Soc. London 68, 171—178.

die zunächst auftreten, in ein Haufwerk kleinerer Krystalle anderer Zusammensetzung. Beim Abschrecken können diese Umwandlungen übersprungen werden, so dafs der stabile Zustand höherer Temperatur wegen der aufserordentlich klein gewordenen Umwandlungsgeschwindigkeit auch bei Zimmertemperatur bestehen bleibt. Wird die langsam abgekühlte und deshalb umgewandelte Legirung über die Umwandlungstemperatur, aber doch nicht zum Schmelzen, erwärmt und dann abgeschreckt, so zeigt sie jetzt ebenfalls den der höheren Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand.

Es ist bekanntlich oft recht schwierig, zu entscheiden, ob gewisse Legirungen als einfache Metallgemische oder als Verbindungen aufzufassen sind. Ein sehr gutes und schon öfters angewandtes Mittel, eine solche Frage zu entscheiden, ist es, die Schmelzpunktcurve der ganzen Mischungsreihe herzustellen. Beim Erstarren auftretende Verbindungen verrathen sich dann durch Maxima in der Curve. Boudouard [1]) hat diesen Weg wieder mit Erfolg bei den Magnesium-Aluminiumlegirungen betreten. Die Schmelzpunktcurve zeigt zwei Maxima, die der Zusammensetzung $AlMg$ und $AlMg_2$ entsprechen.

Edm. van Aubel [2]) hat gefunden, dafs das Volumen der „Legirung“ $AlSb$ aus 18,9 Proc. Aluminium und 81,1 Proc. Antimon sehr viel gröfser ist, als das der in ihr enthaltenen Componenten, denn 7,07 ccm Aluminium und 12,07 ccm Antimon geben 23,71 ccm der „Legirung“. Die Entstehung letzterer ist also von einer sehr beträchtlichen Dilatation begleitet. Zur weiteren Charakteristik dieser „Legirung“, die wohl besser als Verbindung bezeichnet würde, sei bemerkt, dafs sie erst bei 1078 bis 1080° schmilzt, während der Schmelzpunkt des Aluminiums 660°, der des Antimons 630° ist.

Reinhard Hollmann [3]) hat verschiedene Mischungsreihen je zweier isomorpher, krystallwasserhaltiger Salze hergestellt, und bezüglich des Dampfdruckes ihres Krystallwassers untersucht. Der Wasserdampfdruck dieser Reihen ändert sich continuirlich mit der Zusammensetzung der Stoffe, er ist aber in den untersuchten Beispielen nicht nach der Mischungsregel berechenbar. Die Dampfspannungscurve sinkt an den Enden stets unter die Endwerthe herab, auch wenn dem Salze mit der kleineren Spannung solches mit der gröfseren Spannung zugesetzt wurde. Auch treten Maxima in den Curven auf, aus welchen der Verfasser auf das Vorhandensein von „Doppelsalzen“ in den Mischungsreihen schliefst, die mit den Componenten Mischungen bilden, so dafs die ganze Curve eigentlich aus mehreren zusammengesetzt ist. Für die Mischungs-

---

[1]) Compt. rend. 132, 1325—1327. — [2]) Ibid. 132, 1266—1267. — [3]) Zeitschrift f. phys. Chem. 37, 193—213.

reihe Zinksulfat-Magnesiumsulfat (als Heptahydrate) wurde z. B. gefunden (t = 20°):

I. Molekular-Procente Zn-Sulfat . .	0,0	9,9	18,4	28,0	34,0			
II. Druck, mm Hg	8,0	7,8	7,7	8,2	8,7			
I.	36,5	45,5	51,2	56,0	68,3	76,4	88,8	100,0
II.	8,3	8,7	9,8	9,6	9,4	9,5	9,9	10,5.

Das erste Maximum von 8,7 mm entspricht also dem „Doppelsalz" $ZnSO_4 . 7 H_2O + 2 MgSO_4 . 7 H_2O$, das zweite Maximum von 9,8 mm dem „Doppelsalz" $ZnSO_4 . 7 H_2O + MgSO_4 . 7 H_2O$.

Ernst Sommerfeld[1]) hat eine Untersuchung publicirt über thermochemische und thermodynamische Methoden, angewandt auf den Vorgang der Bildung von Mischkrystallen. Untersucht wurden die Mischkrystalle Kaliumperchlorat-Kaliumpermanganat, Kaliumsulfat-Ammoniumsulfat und Ferrosulfat-Cadmiumsulfat. Von diesen wurde die Lösungswärme und die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur bestimmt. Seine Resultate hat der Autor selbst folgendermafsen zusammengefafst; es hat sich ergeben:

1. Dafs die Lösungswärme von Mischkrystallen ebenso wie ihre Löslichkeit im Allgemeinen eine constitutive Eigenschaft ist.
2. Dafs thermochemische Beobachtungen bisweilen sich dazu eignen können, die einzelnen Typen krystallisirter Gemische zu unterscheiden.
3. Krystallisirte Gemische sind gröfstentheils unter die physikalischen Gemische zu rechnen; zweifelhaft ist es indessen noch, ob auch anomale oder zum Zeolithtypus gehörige Mischungen hierher zu zählen sind.
4. Daraus, dafs die für Lösungen gültigen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung für krystallisirte Gemische zu Resultaten führen, die mit einander nicht im Einklang stehen, kann nicht geschlossen werden, dafs Mischkrystalle überhaupt nicht vergleichbar seien mit physikalischen Gemischen.
5. Die Zulässigkeit dieses Vergleiches geht vielmehr daraus genügend hervor, dafs für physikalische Gemische gültige thermodynamische Sätze zu Folgerungen führen, die durch das Experiment ihre exacte Bestätigung finden. —

Bezüglich des Schmelzpunktes der isomorphen Mischungen sagt der Autor: „Die Regel von Küster, dafs die Schmelzpunkte von Mischkrystallen additiv seien, die eine sehr wesentliche Abweichung der krystallisirten Gemische von denen der Lösungen bedeuten würde, hat sich ja durch die in Roozeboom's Laboratorium neuerdings ausgeführten Experimentaluntersuchungen als nicht allgemein gültig bewährt, so dafs van't Hoff's Vermuthung,

---

[1]) Inauguraldissertation Göttingen, 1901 (37 S.) und Neues Jahrbuch für Mineralogie, Beilageband, 13, 435—467.

dafs auch bezüglich ihrer Schmelzpunkte Mischkrystalle das Verhalten von Lösungen zeigen, sich sehr wohl bestätigen kann." Das ist eine keineswegs zutreffende Darstellung der thatsächlichen Verhältnisse, denn der Referent hat seinen Satz von der Berechenbarkeit der Schmelzpunkte isomorpher Mischungen nur als idealen Grenzfall hingestellt, den vollkommen isomorphe Stoffe zeigen würden. Derartige ideal isomorphe Stoffe giebt es aber gerade so wenig, wie ideale Gase, die wirklich den Gasgesetzen vollkommen gehorchen. Ich habe seiner Zeit die Abweichungen von dem Satze nicht nur discutirt, sondern vollständig untersucht, das ist keineswegs erst neuerdings in Roozeboom's Laboratorium geschehen.

Eine Arbeit O. Boudouard's[1]) über die umkehrbare Reaction $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$ verdient wegen ihrer Beziehung zum Wassergase, zum Luftgase und zum Mischgase allgemeine Beachtung. Der Verfasser erhitzte immer nahe gleiche Volumina Kohlendioxyd und Wasserstoff auf 850 resp. 1100° und verfolgte den Reactionsverlauf bis zum Gleichgewicht. Folgende Resultate wurden erhalten:

t	Erhitzte Stunden	Anfangsgemisch		Schliefsliches Gemisch			
		CO_2	H_2	CO_2	CO	H_2	H_2O
850	1	50	50	44,3	8,3	42,0	5,4
850	2	49	51	39,8	13,2	39,2	7,8
850	3	48	52	35,8	18,0	34,9	11,3
850	7	49	51	35,7	18,9	34.5	10,9
1100	$^1/_2$	51	49	30,1	30.1	20.9	18,9
1100	1	51	49	30,4	29.2	22,9	17.5

Freier Sauerstoff tritt in nachweisbarer Menge nicht auf. Da die Reaction ohne Volumänderung verläuft, ist der Druck ohne Einflufs auf das Gleichgewicht. Unter der Annahme, dafs die Wärmeentwickelung der Reaction unabhängig von der Temperatur — 10 cal. ist, läfst sich eine Formel herleiten, aus der sich ein Zusammenhang zwischen Temperatur und Zusammensetzung des Reactionsgemisches ergiebt. Die folgenden Zahlen sind mit Hülfe dieser Formel berechnet:

Temperatur:	300°	400°	500°	600°	700°	800°
$CO:CO_2$	0,057	0,10	0,17	0,25	0,34	0,44
Temperatur:	900°	1000°	1100°	1200°	1500°	2000°
$CO:CO_2$	0,55	0,66	0,77	0,91	1,1	1,5

Die Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung ist nicht allzu gut.

[1]) Bull. soc. chim. Paris (3) 25, 484—489.

H. Pélabon[1]) hat die Einwirkung von Wasserstoff auf Realgar und die Umkehrung dieser Reaction untersucht. Wenn wechselnde Gemische von Realgar und Arsen zusammen mit Wasserstoff erhitzt werden, so stellt sich ein ganz bestimmtes Mischungsverhältnifs von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff her, aber nur dann, wenn die Arsenmenge ein bestimmtes Minimum überschreitet. Im Sinne der Phasenregel ist das so zu deuten, dafs sich Arsen im Realgar bis zu einem gewissen Betrage löst, ehe es als selbständige Phase auftritt, so dafs im Ausdrucke $P + F = B + 2$ dann erst $P = 3$, also $F = 1$ wird. Mit der Temperatur ändert sich natürlich die Zusammensetzung der Gasphase, nicht aber mit dem Druck, da ja die Reaction ohne Druckänderung verläuft. Wirkt aber Wasserstoff auf Realgar allein, so ändert sich die Gasphase mit dem Druck, weil sich eben die feste Phase hier auch ändert. Analoges gilt, wenn Schwefelwasserstoff auf Arsen allein einwirkt. Die Thatsachen sind demnach mit der Theorie des Vorganges in voller Uebereinstimmung.

Bei höherer Temperatur wird Chlorsilber durch Wasserstoff bis zu einem gewissen Gleichgewicht reducirt: $2AgCl + H_2 \rightleftarrows 2Ag + 2HCl$. Jouniaux[2]) hat dieses Gleichgewicht untersucht. Wenn der Anfangsdruck des Wasserstoffs bei 540° 700 mm ist, so enthält das Gasgemisch nach Einstellung des Gleichgewichtes 95 Proc. Chlorwasserstoff (dem Volumen nach). Da die Reaktion von einer Volumänderung und von einer Wärmetönung begleitet ist, so wird ihr Stand vom Druck und von der Temperatur beeinflufst. Diese Einflüsse wurden auch im Sinne der Theorie aufgefunden und aus ihrer Gröfse der Unterschied der molekularen Bildungswärme von Chlorwasserstoff und Chlorsilber zu 6790 cal. berechnet, während Berthelot 7000 cal. gemessen hat. Die Gleichgewichte wurden übrigens von beiden Seiten her erreicht.

Im vergangenen Jahre hatte Heinrich Danneel die umkehrbare Reaction $2Ag + 2HJ \rightleftarrows 2AgJ + H_2$ ausführlich studirt[3]), in diesem Jahre hat Jouniaux[4]) dasselbe für die analoge Reaction $2Ag + 2HBr \rightleftarrows 2AgBr + H_2$ gethan. Wie nicht anders zu erwarten, führt die Reaction zu Gleichgewichten, die von Temperatur und Druck abhängig sind. Beim Gleichgewicht enthielt das System an Bromwasserstoff: bei 448° 3 Proc.; bei 550° 8,41 Proc.; bei 600° 10,68 Proc.; bei 650° 13,47 Proc. und bei 700° 15,64 Proc. Da sich der Gasdruck durch die Reaction ändert, so mufs umgekehrt auch der Gasdruck die Reaction beeinflussen, und zwar mufs sich nach einem bekannten Satze vom Ausüben eines Zwanges auf ein Gleichgewicht durch Erhöhung des Gasdruckes das Gleich-

[1]) Compt. rend. 132, 774—777. — [2]) Ibid. 132, 1270—1272. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 1900, S. 20 u. 22. — [4]) Compt. rend. 133, 228—231.

gewicht so verschieben, dafs die Erhöhung des Gasdruckes theilweise wieder verschwindet, d. h., die Reaction mufs von links nach rechts begünstigt werden, es mufs durch Druckerhöhung Bromwasserstoff aus dem Gasgemische verschwinden, zwei Volumina Bromwasserstoff liefern ein Volumen Wasserstoff. Auch diese Forderung der Theorie ist durch den Versuch bestätigt worden.

Im vorigen Jahre hat W. Gaus über den Einflufs von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks aus wässeriger Lösung gearbeitet. Jetzt haben H. M. Dawson und J. Mac Crae[1]) dieselbe Frage behandelt, nur dafs sie nicht direct das Ammoniak abdampfen liefsen, sondern seine Vertheilung zwischen der wässerigen Phase und Chloroform bestimmten. Sie sind zu einigen allgemeinen Resultaten gelangt. So zeigte sich bei verdünnten Ammoniaklösungen, bis zu 0,5 normal, die Vertheilungscoëfficientenänderung der Concentration des zugesetzten Alkalisalzes proportional, so dafs $(K-K'):n$ constant ist, wenn K der Vertheilungscoëfficient gegen Wasser, K' der gegen die Salzlösung und n die Normalität der Salzlösung ist. Der Einflufs jedes Salzes setzt sich, wie auch andere Eigenschaften gelöster Salze, additiv aus zwei Werthen zusammen, wovon einer durch das Kation, der andere durch das Anion gegeben ist. Bei gröfseren Ammoniakconcentrationen treten Unregelmäfsigkeiten auf. Die Verfasser theilen dann noch Speculationen mit, zu denen sie die Abegg-Bodländer'sche Theorie der Complexbildung veranlafste. Dieselben können hier übergangen werden. Zur Beurtheilung der in Betracht kommenden Verhältnisse möge noch mitgetheilt werden, dafs auch Nichtelektrolyte, wie Harnstoff und Zucker, die Tension des Ammoniaks ebenso beeinflussen, wie Salze.

Bei der Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der oceanischen Salzablagerungen, insbesondere des Stafsfurter Salzlagers[2]), hat H. J. van 't Hoff[3]) in Gemeinschaft mit W. Hinrichsen und F. Weigert sehr merkwürdige Verhältnisse bezüglich der Krystallwasserdampfspannung beim Calciumsulfat angetroffen. Gyps geht bei 107° in das Halbhydrat $CaSO_4 . {}^1/_2 H_2O$ über. Der Uebergang von Gyps in Anhydrid erfolgt aber schon bei niedrigerer Temperatur und mit höherem Druck, so dafs das bei 107° gebildete Halbhydrat metastabil ist. Kommt es mit Anhydrit in Berührung, so geht die Umwandlung in diesen schon bei sehr viel niedrigerer Temperatur weiter.

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 17, 5—6. — [2]) Vgl. dieses Jahrb. 1898, S. 50; 1900, S. 26. — [3]) Sitzungsber. Königl. Akad. Wiss. Berl. 1901, S. 570—578.

Elektrochemie.

Bisher war die Dielektricitätsconstante des Wassers (80) die gröfste aller bekannten. Wie aus einer Messungsreihe Hermann Schlundt's [1]) zu entnehmen ist, wird sie aber durch die der Cyanwasserstoffsäure weit übertroffen. Der Autor theilt folgende Resultate mit, die mit dem Drude'schen Apparat gewonnen wurden:

Cyanwasserstoffsäure . . .	(Temperatur	21°) K =	95
Acetonitril	„	21°	36,4
Propionitril	„	22°	26,5
Butyronitril	„	21°	20,3
Isopropylcyanid	„	24°	20,4
n-Valeronitril	„	21°	17,4
Isobutylcyanid	„	22°	17,95
Capronitril	„	22°	15,5
Benzonitril	„	21°	26,0
Benzylcyanid	„	21°	14,9
o-Tolunitril	„	23°	18,4
Pyridin	„	21°	12,4
Chinolin	„	21°	8,8.

Die Constanten nehmen also innerhalb der homologen Reihen mit steigendem Molekulargewicht ab. Vergleicht man die entsprechenden Nitrile, Alkohole und Säuren, so haben die Nitrile die gröfsten, die Säuren die kleinsten Constanten. Innerhalb der homologen Reihen gilt auch die Nernst'sche Regel über den Zusammenhang zwischen Dielektricitätsconstante und Ionisirungsvermögen.

Von grofser Wichtigkeit für unsere ganze moderne Ionenlehre dürften die zahlreichen Versuche werden, die Geitel über den Durchgang elektrischer Ladungen durch staubfreie Luft ausgeführt hat. Ueber ähnliche, in England vorgenommene Versuche berichtete C. T. R. Wilson [2]) in einer Arbeit über die Ionisation der atmosphärischen Luft. Belichtung hat auf die Entladung keinen Einflufs, sie erfolgt auch gleich schnell für 110 und 210 Volt, für positive und negative Elektricität. Je dichter die Luft ist, desto schneller schreitet die Entladung fort, und zwar ist sie der Dichte angenähert proportional, so dafs das Verhältnifs zwischen Potentialfall (pro Stunde) und Luftdruck sich von 4,3 bis 74,3 cm Druck nur von 0,0038 bis 0,0058 ändert. Deshalb ist bei sehr kleinen Luftdrucken die Entladung sehr gering. Besonders interessant ist, dafs die Entladung bei gröfserer Spannung nicht gröfser ist, als bei kleinerer. Man mufs hieraus schliefsen, dafs alle Ionen, die sich überhaupt in der Luft bilden, gleichmäfsig und

[1]) The Journ. of phys. Chem. 5, 157—169. — [2]) Proc. roy. Soc. London 68, 151—161.

unabhängig von der Gröfse der Spannung Ladungen aufnehmen. Setzt man mit J. J. Thomson die Ladung eines Ions gleich $6{,}5 \cdot 10^{-10}$ elektrische Einheiten, so läfst sich aus Capacität und Spannungsabfall herleiten, dafs in einem Cubikcentimeter atmosphärischer, nicht getrockneter Luft in jeder Secunde 20 Ionen entstehen. Ein Einflufs der Umgebung war nicht nachweisbar, denn unter freiem Himmel und in einem Eisenbahntunnel erfolgte die Entladung gleich rasch, so dafs eine Mitwirkung von kosmischen Strahlen oder dergl. unwahrscheinlich ist.

Die Leitfähigkeit elektrolytischer Glühkörper ist von W. Nernst und W. Wild[1]) weiter untersucht worden. Die Glühkörper der Nernst-Lampe bestehen aus den Oxyden des Zirkons, Thoriums, Yttriums und verwandter Metalle. Ihre Leitfähigkeit wächst sehr rasch mit der Temperatur. Dieselbe war für einen Stift in reciproken Ohm für den Centimeterwürfel:

Temperatur	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°
Leitfähigkeit	0,03	0,16	0,64	1,84	3,6	9,9.

Diese Zahlen sind noch mit 10^{-2} zu multipliciren. Wenn die Belastung der Glühstifte zunimmt, so fällt der Wattverbrauch für die Kerze sehr schnell, z. B. von 2,36 Watt auf 0,61 Watt (Spannung 200 Volt). Bei mittlerer Belastung verbraucht die Kerze 1,35 Watt, die Brenndauer sehr dünner Stifte ist dann 180 Stunden, die starker etwa doppelt so lang. Die Helligkeit läfst sich pro Quadratmillimeter Stiftoberfläche auf 10 bis 16 Kerzen steigern. Um Vergleichszahlen zu haben, ist zu bedenken, dafs die Kohleglühlampen pro Kerze 4 Watt verbrauchen, die Bogenlampen aber ohne Glocke 1 Watt, mit Glocke 1,7 Watt. Das Licht der Nernst-Lampe ist übrigens im Gegensatz zur Kohleglühlampe rein weifs, deshalb für viele, namentlich auch wissenschaftliche Zwecke weit geeigneter.

Hans Jahn[2]) hat mit Hülfe einer Abänderung der Hittorf'schen Methode durch einige Mitarbeiter die Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedener Ionen messen lassen. Bei vielen Stoffen erwiesen sich die Ionenbeweglichkeiten von der Concentration unabhängig, beim Chlorlithium aber nimmt bei gröfserer Concentration als $v = 32$ die Ueberführungszahl des Kations mit steigender Concentration ab. Aehnlich verhalten sich Chlorbaryum, Bromcadmium, Jodcadmium und Kupfersulfat. Beim Cadmiumsulfat konnten zwischen $v = 1$ und $v = 50$ constante Werthe überhaupt nicht erhalten werden. Die von der Concentration unabhängigen Grenzwerthe der Kationenüberführungszahlen sind:

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 373—376. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 673—712.

	Stoff	Zahl	Beobachter
1	Chlorwasserstoff	0,826	Bogdan.
2	Salpetersäure	0,830	Bukschnewski.
3	Kaliumchlorid	0,497	Bogdan.
4	Kaliumbromid	0,496	Bogdan.
5	Natriumchlorid	0,396	Bogdan.
6	Natriumbromid	0,396	Bogdan.
7	Natriumbromid	0,394	Oppenheimer.
8	Lithiumchlorid	0,330	Goldhaber.
9	Baryumchlorid	0,447	Bukschnewski.
10	Cadmiumchlorid	0,432	Goldhaber.
11	Cadmiumchlorid	0,428	Bukschnewski.
12	Cadmiumbromid	0,432	Goldhaber.
13	Cadmiumbromid	0,428	Bukschnewski.
14	Cadmiumjodid	0,443	Bukschnewski.
15	Silbernitrat	0,471	Berliner.
16	Kupfersulfat	0,375	Metelka.

Henry J. S. Sand[1]) hat eine Formel abgeleitet, mit deren Hülfe man die Concentration an den Elektroden der Lösung eines Salzes berechnen kann, aus der das Metall abgeschieden wird, wenn sich der Elektrolyt in cylindrischem Gefäfs zwischen den Elektroden eingeschlossen befindet, die Diffusion des Salzes dem Fick'schen Salze folgt und die Ueberführungszahlen derselben constant sind. Strömungen im Elektrolyten sind natürlich ausgeschlossen. Der Verfasser hat seine Formel dadurch geprüft, dafs er Gemische von Kupfersulfat und Schwefelsäure elektrolysirte und die Zeiten bestimmte, nach welchen Wasserstoff an der Kathode erschien. Die experimentellen Resultate haben eine gute Anlehnung an die Rechnung.

Ist der untere Theil eines U-Rohres mit der Lösung eines Elektrolyten in einem Lösungsmittel ausgefüllt, das in beiden Schenkeln mit einer Lösung desselben Stoffes in einem anderen Lösungsmittel überschichtet ist, so mufs beim Stromdurchgang durch das System an den Berührungsstellen der Lösungen eine Concentrationsänderung eintreten, wenn die Ueberführungszahlen in den verschiedenen Lösungsmitteln verschieden sind. E. H. Riesenfeld[2]) hat diese Forderung der Theorie geprüft und bestätigt gefunden.

Max Oker-Blom[3]) hat eine elektrometrische Methode angegeben, sehr kleine Mengen von Elektrolyten nachzuweisen, deren Ionen verschieden rasch wandern. Das System

Hg | HgCl in 0,1 n KCl | 0,00001 n KCl | HgCl in 0,1 n HCl | Hg

[1]) Proc. Phys. Soc. London 17, 45—79 (Sep. vom Verf.) und Zeitschr. f. phys. Chem. 35, 641—651 (gekürzt). — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 644—648. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 665—672.

zeigt eine ganz bestimmte, kleine Potentialdifferenz. Wird zwischen 0,00001 KCl und HgCl in 0,1nHCl noch eine Zwischenlösung geschaltet, die Elektrolyte mit verschiedener Ionenwanderungsgeschwindigkeit enthält, so treten Spannungen bis zu 0,1 Volt auf, die darauf zurückzuführen sind, dafs die Ionen aus der Zwischenlösung in den beiden angrenzenden Lösungen verschiedene Reibungswiderstände erleiden. Das ist in Uebereinstimmung mit der Nernst'schen Theorie der Flüssigkeitsketten. Es soll versucht werden, aus den Messungen den Einflufs der Reibung auf die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen herzuleiten.

Läfst man das Massenwirkungsgesetz auch für die starken Elektrolyte gelten, so kann man, wie Y. Osaka[1]) gezeigt hat, die folgenden Beziehungen zwischen der Dissociationsconstante und dem Dissociationsgrade eines Elektrolyten in Gegenwart anderer Elektrolyte ableiten. Ist d der Dissociationsgrad eines Elektrolyten, K seine Dissociationsconstante und sind J die totale Concentration aller Anionen oder aller Kationen in der Lösung, so ist

$$d = \frac{K(1-d)}{J}$$

oder

$$d = \frac{K}{K+J}.$$

Dieser Ausdruck ist aber nur der bekannte Arrhenius'sche Satz, dafs Elektrolyte mit gleicher Ionisationsconstante in gemeinsamer Lösung gleich ionisirt sind. Ist der Elektrolyt schwach, also $1-d$ nahe gleich 1, so ist $d = K:J$, d. h., sein Ionisationsgrad ist gleich seiner Ionisationsconstante dividirt durch die Kationen- resp. Anionenconcentration, was Arrhenius ebenfalls schon abgeleitet hatte.

Wie im vorigen Jahre berichtet wurde[2]), hatte Jahn aufgeklärt, warum starke Elektrolyte dem Massenwirkungsgesetz scheinbar nicht folgen. Gegen das Resultat von Jahn, dafs $\mu_v : \mu_\infty$ kein Mafs für den Ionisationsgrad sei, wandte sich nun Svante Arrhenius[3]) in einer Arbeit „Zur Berechnungsweise des Dissociationsgrades starker Elektrolyte". Jahn hat zur Berechnung der elektromotorischen Kraft seiner Concentrationsketten die Nernst'sche Formel benutzt, die aber nur für äufserst verdünnte Lösungen richtig sein soll, daher die Differenz gegen die Messungen. Wendet man aber eine vom Verfasser entwickelte Formel an, so werden die Differenzen zwischen Rechnung und Messung so klein,

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 539—542. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 1900, S. 30. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 28—40.

dafs es nicht mehr gerechtfertigt erscheint, auf sie gestützt zu bestreiten, dafs $\mu_v : \mu_\infty$ ein Mafs der wirklichen Ionisation sei. Man solle sich überhaupt mehr auf Thatsachen, als auf thermodynamische Rechenresultate stützen.

Die Schlüsse, welche Hans Jahn aus Messungen an Concentrationsketten bezüglich der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bei guten Leitern gezogen hat [1]), sind von R. A. Lehfeldt [2]) angefochten worden, weil sich Jahn der Nernst'schen Formel bedient hat, welche die Gültigkeit des Gesetzes voraussetzt, das mit ihrer Hülfe bewiesen werden soll. Der Verfasser stellt deshalb andere Formeln auf, welche diese Voraussetzung nicht enthalten, und rechnet nach diesen mit den Zahlen Jahn's. Hierbei kommt er zu dem genau entgegengesetzten Schlufs, dafs die Leitfähigkeit der fraglichen Elektrolyte gröfser ist, als ihre Ionisation. Es bleibt aber die Möglichkeit, dafs für diese Lösungen zwar das Massenwirkungsgesetz gilt, nicht aber das Boyle'sche Gesetz, wodurch scheinbare Ausnahmen vom Massenwirkungsgesetz herbeigeführt werden.

Wie im vorigen Jahre berichtet worden ist, nimmt Arrhenius an, dafs die Ionenbeweglichkeit unabhängig von der Concentration sei, während Jahn, um die Abweichung der starken Elektrolyte vom Verdünnungsgesetz zu erklären [3]), die Ionenbeweglichkeit von der Concentration abhängig sein läfst. Um letztere Annahme auf ihre Zulässigkeit hin zu prüfen, hat nun O. Sackur [4]) die Leitfähigkeit gemischter Weinsäure- und Chlorkaliumlösungen geprüft. Jahn nimmt an, dafs die Ionenbeweglichkeit des Chlorkaliums in 0,01 n-Lösung 6 Proc. gröfser ist, als in unendlicher Verdünnung, dafs also das Chlorkalium in 0,01 n-Lösung die Beweglichkeit seiner eigenen Ionen um 6 Proc. erhöht. Wenn es nun diesen Einflufs auch auf andere Ionen ausübt, so müfste nach Ansicht des Verfassers die Leitfähigkeit einer 0,05 n-Weinsäure in 0,01 n-Chlorkalium auch 6 Proc. gröfser sein, als in Wasser. Thatsächlich aber war eine Lösung, die für Weinsäure 0,05 normal, für Chlorkalium 0,01 normal war, sehr nahe gleich der Summe der Leitfähigkeit der getrennten Stoffe. Man mufs also, wenn man anders die Jahn'sche Erklärungsweise überhaupt gelten lassen will, annehmen, dafs die Elektrolyte nur die Wanderungsgeschwindigkeit ihrer eigenen Ionen beeinflussen.

Im vergangenen Jahre konnte berichtet werden [5]), dafs es H. Jahn augenscheinlich gelungen sei, den wahren Grund für die scheinbare Abweichung der guten Leiter vom Verdünnungsgesetz aufzufinden. Die Resultate Jahn's sind jedoch wieder

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 1900, S. 30 u. 31. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 308—314. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 1900, S. 30. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 471—475. — [5]) Siehe dieses Jahrb. 1900, S. 31 f.

zweifelhaft geworden. Hellmut von Steinwehr[1]) hat versucht, die Abweichungen von einem ganz anderen Standpunkte aus zu erklären. Es ist bekannt, dafs Ionenbildung in der Regel von oft recht beträchtlicher Volumänderung begleitet ist. Es mufs deshalb nach dem Satze von der einen Zwang theilweise aufhebenden Begleiterscheinung eine erzwungene Volumänderung auch eine Aenderung im Ionisationsgrade hervorrufen. Nun ändert sich das Volumen mit dem Druck, dieser aber wird dadurch geändert, dafs sich durch Verdünnen einer concentrirten Lösung der Binnendruck ändert. Beim Chlorkalium und Chlornatrium liegen nun genügend experimentelle Daten vor, um den Einflufs der Aenderung des Binnendruckes durch Verdünnen auf den Dissociationsgrad rechnerisch zu verfolgen. Der Einflufs liegt bei diesen beiden Salzen nicht nur in der erwarteten Richtung, sondern die Dissociationsconstanten, die sonst bei allen guten Leitern so verzweifelt inconstant sind, erweisen sich bei der Durchführung der Rechnung unter Berücksichtigung der Druckänderung als recht befriedigend constant. Es ist zu hoffen, dafs sich die Idee des Verfassers auch bei Prüfung an weiterem experimentellen Material als eine glückliche erweisen wird.

Eine sehr ausführliche und erfolgreiche Untersuchung über das Verhalten der Bleisalze in Lösungen ist von Carl L. von Ende[2]) angestellt worden. Zunächst wurde bestimmt, wie die Löslichkeit des Bleichlorides durch Kaliumchlorid, Chlorwasserstoff und Ammoniumchlorid, Salpetersäure und Kaliumnitrat beeinflufst wird. Wie vorherzusehen war, ionisirt sich das Bleichlorid augenscheinlich stufenweise, wie das ja z. B. die zweibasischen Säuren auch thun. Die Analogie geht noch weiter, indem die Ionisation nach dem ersten Schema $PbCl_2 \longrightarrow PbCl^{\cdot} + Cl'$ viel beträchtlicher ist, als die nach dem zweiten Schema $PbCl^{\cdot} \longrightarrow Pb^{\cdot\cdot} + Cl'$. Die Ionisation $PbCl_2 \longrightarrow PbCl^{\cdot} + Cl'$ ist sehr nahe gleich der des Chlorkaliums etc., so dafs sich so das Bleichlorid als binäres, einwerthiges Salz verhält und dem Satze unterordnet, dafs sich binäre einwerthige Salze nahe gleich ionisiren. Legt man diese Annahme den Rechnungen zu Grunde, so wird Bleichlorid durch Chlorkalium und Salzsäure in berechnetem Betrage in der Löslichkeit behindert. Bei höheren Concentrationen der Zusätze findet bekanntlich wieder Löslichkeitsvermehrung statt, was auf Complexbildung ($PbCl_4''$) zurückzuführen ist. Die gesättigte wässerige Lösung des Bleichlorides enthält bei 25° 38,8 Millimol im Liter. Von dem Salze sind 93,8 Proc. ionisirt, und zwar sind vorhanden 50,1 Proc. $Pb^{\cdot\cdot}$ und 43,7 Proc. $PbCl^{\cdot}$. Die Hydrolyse ist gering.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 685—687. — [2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 26, 129—166.

Wenn auch so die stufenweise Ionisation für Bleichlorid als erwiesen betrachtet werden darf, so ist für andere Salze dieser Nachweis mit Sicherheit doch noch nicht erbracht worden, wenn auch Vieles darauf hindeutet. Arthur A. Noyes[1]) hat nun versucht, auch beim Kaliumsulfat, Baryumnitrat und Baryumchlorid Anhaltspunkte für die Existenz der Ionen KSO_4', $BaNO_3^{\cdot}$ und $BaCl^{\cdot}$ zu finden, und zwar auf Grund von Ueberführungsmessungen. Denn wenn z. B. in einer Baryumchloridlösung überhaupt $BaCl^{\cdot}$ vorhanden ist, so mufs das in concentrirteren Lösungen im Vergleich zum $Ba^{\cdot\cdot}$ verhältnifsmäfsig reichlicher der Fall sein, als in verdünnten Lösungen. Die Elektricität transportirt aber in Gestalt von $BaCl^{\cdot}$ augenscheinlich doppelt so viel Baryum, als in Gestalt von $Ba^{\cdot\cdot}$, folglich müfste sich das Ueberführungsverhältnifs mit der Concentration ändern. Beim Kaliumsulfat und Baryumnitrat war nun eine solche Aenderung überhaupt nicht nachweisbar, beim Baryumchlorid war sie zwar vorhanden, aber im entgegengesetzten Sinne, als sie zu erwarten war. Das läfst sich z. B. so deuten, dafs in den concentrirteren Lösungen zunehmende Mengen der Ionen $BaCl_3'$ und $BaCl_4''$ vorkommen.

Während der Nernst'sche Satz, dafs die Löslichkeit binärer Elektrolyte durch Zusatz gleichioniger Stoffe in ganz bestimmter Weise vermindert werde, an zahlreichen schwerlöslichen Salzen und Säuren gut bestätigt worden ist, so versagt dieser Satz bis zu einem gewissen Grade bei leicht löslichen Stoffen — was nicht eben wunderbar ist, da hier aufser Anderem auch schon die Aenderungen des Mediums eine Rolle spielen können. So nimmt z. B. die Löslichkeit des Chlornatriums unter dem Einflusse von Chlorwasserstoff nach Versuchen von J. E. Enklaar[2]) sehr viel mehr ab, als man erwarten sollte. Die Resultate sind die folgenden:

x Mol HCl	Mol NaCl		$x + m$
	m gefunden	m' berechnet	
0	6,116	6,116	6,116
0,715	5,280	5,768	5,995
2,6	3,420	4,935	6,020
2,8	3,180	4,874	5,980
3,31	2,740	4,681	6,050

Bemerkenswerth ist die Constanz von $x + m$. Der Chlorgehalt der Lösung bleibt also ungeändert. — Aehnliche Resultate

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 63—83. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 183—197.

fand der Verfasser auch für Baryumchlorid und Baryumnitrat. Die schwache Essigsäure vermag — in Uebereinstimmung mit der Theorie — die Löslichkeit des Natriumacetates nicht zu beeinflussen.

Es ist bekannt, dafs die Leitfähigkeit mancher „Doppelsalze", namentlich in concentrirteren Lösungen, nicht unbeträchtlich anders ist, als sie sich aus der Leitfähigkeit der Componenten berechnet. Hieraus ist bekanntlich auf das Fortbestehen gewisser Complexe in der Lösung zu schliefsen. Charles F. Lindsay[1]) hat nun auch die Leitfähigkeit von Doppelsalzen in Lösung verglichen mit der Leitfähigkeit der gemischten Lösungen der Componenten. Es sollen sich in der That Unterschiede gezeigt haben, woraus zu schliefsen wäre, dafs die Bildung der Doppelsalze resp. der Complexe in Lösung ein nur allmählich verlaufender Vorgang wäre. Sehr wahrscheinlich ist das nicht und weitere Prüfung deshalb wünschenswerth.

Zur Illustration der in Elektrolytlösungen bestehenden Gleichgewichte sehr geeignet ist eine Reihe schöner Vorlesungsversuche, die G. Doyer van Cleef[2]) beschrieben hat. Als besonders interessant und überraschend wirkend sei nur der folgende Versuch hervorgehoben: Eine durch Ammoniak rosa gefärbte Lösung von Phenolphtaleïn wird durch Zusatz von Chlornatrium tief roth, weil das schwach ionisirte Ammoniumhydroxyd theilweise durch das starke Natriumhydroxyd ersetzt wird. Umgekehrt aber wird die durch eine Spur Natronlauge hellroth gefärbte Lösung des Phenolphtaleïns durch Chlornatrium noch heller, weil die Natriumionen die Ionisation des Natriumhydroxydes zurückdrängen.

Die Hydrolyse will R. C. Former[3]) dadurch bestimmen, dafs er einen der hydrolytisch abgespaltenen Componenten des Salzes ausschüttelt und aus dem in das zweite Lösungsmittel übergegangenen Antheil und dem Vertheilungsverhältnifs den Hydratationsgrad berechnet. Es ist aber hierbei zu berücksichtigen, dafs durch den chemischen Eingriff des Ausschüttelns die Gleichgewichtsbedingungen geändert werden und dafs sich gerade bei der Hydrolyse diese Gleichgewichte oft sehr langsam einstellen.

Thorvald Madsen[4]) hat über die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Temperatur gearbeitet. Die Constanten für die Verseifungsgeschwindigkeit des Aethylacetates durch Natronlauge sind bei $10^0 = 2{,}24$; bei $39{,}33^0 = 13{,}17$; bei $41{,}81^0 = 16{,}32$. Weiter wurden gemessen: Die Verseifungsgeschwindigkeit des Aethylacetates durch Kaliumcyanid bei verschiedenen Temperaturen und durch Natronlauge in Gegenwart verschiedener

[1]) Amer. Chem. Journ. 25, 62—69. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 198—205. — [3]) Proc. Chem. Soc. 17, 129. — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 290—304.

Zuckerarten (Rohrzucker, Dextrose, Lävulose). Da die Zucker unter Bildung von Saccharaten Natronlauge verbrauchen, so setzen sie die Verseifungsgeschwindigkeit herab, und man kann aus der beobachteten Geschwindigkeit auf das Gleichgewicht $C_Z . C_{NaOH} = KC_\varphi$ schliefsen. Auch diese Saccharatbildung wurde zwischen 10 und 40° verfolgt. Man kann dann die bei vollständiger Bildung der Saccharate zu erwartende Neutralisationswärme berechnen. Sie ist für Saccharose 3302, für Dextrose 5342, für Lävulose 6871. Für Cyanwasserstoff wurde 3424 berechnet, während die Messungen Berthelot's den um 12 Proc. kleineren Werth 2960 ergeben. Die K-Werthe sind: Saccharose = 0,04486; Dextrose = 0,01328; Lävulose = 0,006915.

Ueber amphotere Elektrolyte und innere Salze hat K. Winkelblech [1]) eine umfassende Arbeit publicirt. Als amphoter werden diejenigen Elektrolyte bezeichnet, die, wie z. B. Aluminiumhydroxyd, sowohl mit Säuren wie auch mit Basen Salze bilden können. Der Verfasser kommt auf Grund seiner Untersuchungen und Betrachtungen zu folgenden Schlüssen: Nur schwache Elektrolyte können amphotere Eigenschaften haben. Bei den Amidosäuren wirken die saure und die basische Gruppe schwächend auf einander ein, so dafs viele von ihnen sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze zu bilden vermögen, die beide verhältnifsmäfsig hydrolysirt sind. Im Ganzen sind die Beziehungen zwischen basischer und saurer Function recht auffallende. Vor allem ergiebt sich aber für die Amidobenzoësäuren und die Reihen Alanin, Glycocoll, Leucin, Sarkosin, Betain die unerwartete Erscheinung, dafs die stärkere Säure zugleich die stärkere Base sein kann. — Dem Referenten scheint es, dafs das Unerwartete wesentlich nur in nicht ganz scharfer Trennung im Wesen verschiedener Erscheinungen besteht, wie denn auch Abweichungen in der Auffassung des Verfassers vom Verhalten des Methylorange als Indicator von der vom Referenten seiner Zeit veröffentlichten Auffassung wesentlich nur auf Mifsverständnisse zurückzuführen sein dürften.

W. N. Stull [2]) hat sehr interessante und für die analytische Chemie werthvolle Versuche über umkehrbare Reactionen ausgeführt. Bei der Fällung von Zink und Cadmium durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung treten Gleichgewichtserscheinungen ein, die sich aber praktisch nicht vollständig erreichen lassen, hauptsächlich wohl deshalb nicht, weil die Niederschläge sehr langsame nachträgliche Aenderungen erleiden. Zink und Cadmium verhalten sich sehr gleich. Von 20 bis 50° ist kaum ein Einflufs der Temperatur auf das Gleichgewicht vorhanden. Aus den

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 546—595. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 508—514.

Messungen geht hervor, daſs es vortheilhafter ist, Cadmium und Zink aus schwefelsaurer als aus salzsaurer Lösung zu trennen; denn der Unterschied der minimalen Säureconcentration, welche erforderlich ist, um Mitfallen von Zink zu verhindern, und der maximalen Säureconcentration, welche in Hinblick auf die vollständige Fällung des Cadmiums nicht überschritten werden darf, ist bei der Schwefelsäure mehr als doppelt so groſs, also sehr viel leichter inne zu halten als bei der Salzsäure.

Es ist unter Umständen recht schwierig, Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, wie weit complexe Salze in ihren Lösungen dissociirt sind. Solche Lösungen sind ja meist äuſserst complicirte Gebilde, indem sie nicht nur die complexen Salze und ihre Dissociationsproducte, sondern auch noch die Ionisationsproducte dieser verschiedenen Stoffe enthalten. E. Rieger[1]) hat versucht, durch Bestimmung von Ueberführungen Einblicke in die Gleichgewichtsverhältnisse solcher Lösungen zu bekommen, und zwar untersuchte er Kaliumkupfersulfat, Kaliumsilberjodid, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumquecksilbercyanid, Kaliumzinkcyanid, Kaliumcadmiumcyanid, Kaliumferrocyanat und Kaliumferricyanat. Zu beachten ist, daſs bei solchen Ueberführungsstudien die Gleichgewichte durch Aenderung der Zusammensetzung der Lösungen gestört werden.

Ueber den Einfluſs gleichioniger Zusätze auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeitsketten hat Otto Sackur[2]) gearbeitet. Messungen von Ketten

$$\mathrm{Ag}\left|\begin{array}{l}\mathrm{AgCl}\\ \mathrm{KCl}\,c_1\\ \mathrm{KNO_3}\gamma\end{array}\right|\begin{array}{l}\mathrm{AgCl}\\ \mathrm{KCl}\,c_2\\ \mathrm{KNO_3}.\gamma\end{array}\right|\mathrm{Ag}$$

lieferten die relativen Concentrationen des Chlorions, woraus unter Voraussetzung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes und unter Anwendung der von Jahn ermittelten Dissociationsconstante des Chlorkaliums die absoluten Concentrationen berechnet werden konnten. Es läſst sich weiter auch die Concentration des ionisirten Kaliumnitrates berechnen, hierbei wurden jedoch Werthe erhalten, die, namentlich bei den gröſseren Nitratconcentrationen, gröſser waren als das überhaupt vorhandene Nitrat. Entweder muſs hier also das Massenwirkungsgesetz ungültig sein, oder die Ionenbeweglichkeit muſs sich mit der Concentration thatsächlich ändern, wie Jahn angenommen hat. Jedenfalls ist trotz aller darauf verwendeten Arbeit noch nicht entschieden, aus welchem Grunde die starken Elektrolyte sich sonst geltenden Gesetzmäſsigkeiten nicht unterordnen.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 863—869. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 129—162.

Arthur Klein[1]) hat eine Reihe von Ketten gemessen, bei denen Elektroden aus Blei, Kupfer oder Silber in Lösungen schwer löslicher Salze dieser Metalle standen. Als Verbindung der Systeme waren normale oder 0,1 normale Salpeterlösungen zwischengeschaltet. Aus den Temperaturcoëfficienten der Potentiale und der freien Energie wurden in bekannter Weise die Wärmetönungen für die Bildung der schwer löslichen Metallsalze abgeleitet, die zum Theil von den auf calorimetrischem Wege indirect bestimmten ziemlich stark abweichen. Einzelne der sich in den Elementen abspielenden Vorgänge weisen beträchtliche negative Wärmetönungen auf, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Element ($t = 23,1°$)						Volt	Freie Energie Calor.	Wärmelösung Calor.
Pb	$PbCl_2$	0,01 KCl	0,01 K Br	$PbBr_2$	Pb	0,0062	304,6	3560
Pb	$PbBr_2$	0,01 KBr	0,01 K J	PbJ_2	Pb	0,0384	1869,1	5770
Pb	$PbCl_2$	0,01 KCl	0,01 K J	PbJ_2	Pb	0,0449	2155,6	9330
Pb	$PbCl_2$	0,01 KCl	0,01 K_2SO_4	$PbSO_4$	Pb	0,0529	2418,7	— 2480
Pb	$PbBr_2$	0,01 KBr	0,01 K_2SO_4	$PbSO_4$	Pb	0,0465	2095,6	— 6040
Pb	PbJ_2	0,01 KJ	0,01 K_2SO_4	$PbSO_4$	Pb	0,0084	281,6	— 11810
Cu	CuBr	0,01 KBr	0,01 K J	CuJ	Cu	0,2041	4744,4	6495
Ag	AgCl	0,01 KCl	0,01 K Br	AgBr	Ag	0,1514	3467,3	4260
Ag	AgBr	0,1 KBr	0,1 K J	AgJ	Ag	0,2141	4945,2	6310
Ag	AgCl	0,1 KCl	0,1 K J	AgJ	Ag	0,3727	8609,6	10570

Nach Emil Bose[2]) hat man die Spannung der Knallgaskette bisher stets zu niedrig angenommen, sie steigt allmählich auf 1,1242 Volt, doch scheint auch das noch nicht der endgültige Werth zu sein. Entwickelt man an den Elektroden elektrolytisch Knallgas, so wird bei 1,1542 Volt eine angenäherte Constanz erreicht ($t = 25°$). Der Verfasser setzt deshalb den wahren Werth gleich 1,1392 ± 0,0150 Volt. Unter dieser Annahme berechnet sich die freie Bildungsenergie des Wassers zu 52 654 ± 693 Calorien.

Karl Schaum[3]) hat den Einflufs untersucht, den Sulfationen auf das Potential von platinirtem Platin in Sulfitlösung ausübt. Selbst ziemlich grofse Mengen von Sulfat machen sich noch gar nicht bemerkbar, erst wenn das Verhältnifs Sulfat-Sulfit über 85:15 hinausgeht, fällt das Potential. Anders jedoch wird es, wenn etwas Benzylalkohol zur Lösung gegeben wird, dann beeinflussen auch schon kleine Substanzen die Spannung in dem Sinne, wie es die Theorie verlangt, wenn man die Sulfitelektrode als umkehrbar ansieht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 360—371. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 672—675. — [3]) Ibid. 7, 483—489.

Louis Kahlenberg[1]) hat seine interessanten Untersuchungen über die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und nicht wässerigen Lösungen ihrer Salze[2]) weiter fortgesetzt. Die Versuche bezweckten, zunächst zu ermitteln, ob die Nernst'sche Formel auch hier zur Berechnung von Potentialdifferenzen Anwendung finden könne. Zur Untersuchung gelangten Silber gegen Silbernitrat in Pyridin und in Acetonitril und Cadmium gegen Cadmiumjodid in Acetonitril. Leitet man den Ionisationsgrad aus der Leitfähigkeit ab, so stimmen die berechneten Werthe mit den gefundenen nur in dem Falle leidlich überein, wo Silber gegen Silbernitrat in Acetonitril gemessen wurde. Eine solche Lösung hat etwa dieselbe Leitfähigkeit, wie die entsprechende wässerige Lösung.

R. Luther[3]) hat seine interessante Arbeit über das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen weiter fortgesetzt[4]). Als Nachtrag zur ersten Veröffentlichung ist mitzutheilen, dafs der Werth, den Cl. Immerwahr für das Potential von Kupfer gegen Kupferchlorür angegeben hat, um etwa 20 Millivolt unrichtig ist. — Die Messung der elektromotorischen Kraft eines Vorganges ist nicht selten in Folge sehr starker Verzögerungen recht irreführend, so dafs das chemische Verhalten oft ein zuverlässigerer Führer für die Schätzung elektromotorischer Kräfte ist, als die directe Potentialmessung. Nicht ein Stoff, sondern ein Vorgang ist mafsgebend für ein Potential. Wenn die mittlere Oxydationsstufe eines Stoffes (z. B. Kupferoxydul) in eine höhere und eine niedere zerfällt (in Kupferoxyd und Kupfer), so ist die mittlere Oxydationsstufe nothwendig ein stärkeres Oxydationsmittel als die höhere, und ein stärkeres Reductionsmittel als die niedere Stufe. Bei 25° und bei Gegenwart von Kupfer ist der Werth der Gleichgewichtsconstante $\frac{Cu^{\cdot\cdot}}{(Cu^{\cdot})^2}$ etwa gleich $1{,}5 . 10^6$. In gesättigter Lösung ist das Löslichkeitsproduct $Cu^{\cdot} . Cl' = 2{,}2 . 10^{-7}$; $Cu^{\cdot} . Br' = 8{,}2 . 10^{-9}$. Die Constante der elektrolytischen Dissociation des Quecksilberchlorides in $Hg^{\cdot\cdot}$ und $2\, Cl'$ ist etwa $0{,}5 . 10^{-14}$. — Zu dieser Arbeit bemerkt E. Abel[5]), dafs sich auf eine andere Weise besser feststellen liefse, ob beim Gleichgewicht zwischen Kupfer, Cuproion und Cupriion die Spannungen $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu$; $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu$ gleich grofs sind. Man hat nur die Entladungsspannung der Cupriionen zu messen, wenn sie in gröfserer Concentration vorhanden sind, als es dem Gleichgewicht entspricht, dann mifst man bei immer

[1]) The Journ. of physical Chem. **4**, 709—714. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 1899, S. 28. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **36**, 385—404. — [4]) Siehe dieses Jahrb. 1900, S. 37. — [5]) Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 623—625.

geringeren Ueberschüssen der Cupriionen und extrapolirt schliefslich auf den Ueberschufs Null. Die Entladungsspannung $Cu^{\cdot} \rightarrow Cu$ kann erst auftreten, wenn $Cu^{\cdot\cdot}$ nicht mehr in gröfserer Concentration vorhanden ist, als es dem Gleichgewicht entspricht.

Emil Abel[1]) hat über das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles gearbeitet. Zunächst konnte der Verfasser die schon von Ogg nachgewiesene Zweiwerthigkeit des Mercuroions bestätigen. Die Gleichgewichtserscheinungen zwischen Mercuro- und Mercurihaloiden lassen auf anomale Dissociationsverhältnisse der letzteren schliefsen, was ja auch schon aus anderen Erscheinungen bekannt ist. Die interessante Thatsache, dafs einige Mercurosalze (z. B. Hg_2S) nicht existenzfähig sind, ergiebt sich als nothwendige Folge der Gleichgewichtsbedingungen zwischen beiden Ionenarten. Wenn man Kupfervitriollösung mit Kupfer schüttelt, so gelangt man zu einem wohl definirten Gleichgewicht, das sich durch einen hohen Temperaturcoëfficienten auszeichnet. Hierdurch erklärt es sich, dafs aus heifs mit Kupfer gesättigten Lösungen von Kupfersulfat beim Abkühlen metallisches Kupfer auskrystallisirt. Uebrigens ist das Cuprosalz in solchen Lösungen gröfstentheils in complexer Form vorhanden. In dieser ist das Kupfer einwerthig, ob das auch für das Cuproion gilt, ist nicht nachgewiesen. Die Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure enthält die Ionen Cu_2Cl_4''. Auch die Stellung des Cuproionen entsendenden Kupfers in der Spannungsreihe wurde angenähert ermittelt. Bei der Elektrolyse von mit Kupfer gesättigten Kupfersulfatlösungen treten stets Störungen durch secundäre Reactionen auf, die wesentlich in Lösung von Kupfer an der Kathode bestehen. Vielleicht spielt auch eine Reduction von Schwefelsäure hierbei eine Rolle. Trennung von Anode und Kathode und Behandlung der Kupfersulfatlösung von Beginn der zur Messung dienenden Elektrolyse mit schwachen Strömen machen, sofern aufserdem in Wasserstoffatmosphäre gearbeitet wird, das Kupfervoltameter auch für geringe Stromdichten zu einem exacten, aber umständlichen Mefsinstrument, und zwar ist dieses Voltameter um so genauer, bei um so niederer Temperatur gearbeitet wird.

F. W. Küster[2]) hat in Gemeinschaft mit von Steinwehr die Untersuchungen über gleichzeitige elektrolytische Abscheidung von Eisen und Nickel weiter fortgesetzt[3]). Um die Zersetzungspunkte von Eisen- und Nickelsalzlösungen zu bestimmen, kann man nicht das übliche Verfahren anwenden, Knickpunkte in Stromstärkecurven aufzusuchen, weil die Metallabscheidung

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 26, 361—437. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 257—259. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 1900, S. 43.

gegenüber der viel reichlicher stattfindenden, zudem unregelmäfsigen Wasserstoffentwickelung ganz verschwindet. Es müssen vielmehr diejenigen Spannungen aufgesucht werden, welche eine durch Wasserstoffentwickelung mit Säuren nachweisbare Metallabscheidung geben. Der Zersetzungspunkt der Nickellösung liegt immer etwa 0,1 Volt niedriger als der der gleich concentrirten Eisenlösung. Die schon früher aufgefundene Thatsache, dafs bei der Elektrolyse gemischter Eisen- und Nickelsalze doch vorwiegend Eisen zur Abscheidung gelangt, kann zunächst durch die Annahme ihre Erklärung finden, dafs die Abscheidungsgeschwindigkeit des Eisens eine gröfsere ist als die des Nickels. Die Fortsetzung der Untersuchung durch H. von Steinwehr[1]) hat weitere Aufschlüsse über diese höchst merkwürdigen Erscheinungen gebracht.

Bei von Null ansteigender Spannung scheidet sich bis zur Zersetzungsspannung des Nickels kein Metall ab, dann kommt reines Nickel heraus und erst bei etwas höherer Spannung, aber noch weit unterhalb der Zersetzungsspannung des Eisens mischt sich dem Nickel Eisen bei. Dafs das Eisen hier unterhalb seiner Zersetzungsspannung herauskommt, hat augenscheinlich seinen Grund darin, dafs sich Eisen auf Nickel früher abscheidet als auf Platin, indem sich ein Eisen-Nickelsystem bildet, in welchem der Lösungsdruck des Eisens kleiner ist als der des reinen Eisens. Für ein System Fe_3Ni scheint dieser Druck ganz besonders klein zu sein, denn dieses System tritt immer auf, auch wenn die flüssige Phase ihre Zusammensetzung sehr weitgehend ändert. — Das auffallende Toeppfer'sche Resultat war dadurch vorgetäuscht, dafs sich bei gröfserer Stromdichte das Eisen ganz überwiegend abscheidet, nicht weil es früher, d. h. bei kleinerem Potential herauskommt als das Nickel, sondern weil der andere Factor der Abscheidung, die Geschwindigkeit, gröfser ist als beim Nickel.

Die Entstehung von Perchloraten durch Elektrolyse von Chloriden und Chloraten ist durch F. Winteler[2]) eingehend untersucht worden. Die Stromausbeute ist sehr gut, über 90 Proc., wenn die Lösung nicht zu verdünnt, die Temperatur niedrig (Null bis 20°) und die Stromdichte grofs (N.-D. = 10) ist. Auch das Anodenmaterial ist von grofsem Einflusse, glattes Platin ist vortheilhafter als platinirtes. Der bei der Elektrolyse entwickelte Sauerstoff soll die Eigenschaften des „Antozons“ Schönbein's haben.

Sehr eingehende Studien über kathodische Polarisation und Depolarisation sind von Erich Müller[3]) gemacht worden. Bekanntlich gehört zur sichtbaren Wasserstoffentwickelung an ver-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 688—692. — [2]) Ibid. 7, 635—642. — [3]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 26, 1—89.

schiedenen Kathoden eine gewisse „Ueberspannung" (Caspari), die sowohl von dem Stoff der Kathode, als auch von ihrer Beschaffenheit abhängt. Nach des Verfassers Versuchen ist nun eine ganz analoge „Ueberspannung" erforderlich, damit an Kathoden Reduction erfolge, oder damit, wie der Verfasser es ausdrückt, der Wasserstoff an der Kathode reducirend wirke. Legt man das Oxydationspotential eines Oxydationsmittels (gemessen gegen ein Platinblech) gegen das Oxydationsmittel an, so wird es nicht merklich reducirt, man mufs vielmehr erst eine gewisse „Ueberspannung" geben, damit die Reduction merklich wird. Das ist die Reductionsüberspannung, die der Verfasser der Gasentwickelungsüberspannung vergleicht. Er nennt sie Depolarisationspotential. Es soll dadurch definirt sein, dafs bei seiner Anlegung ebenso viel Wasserstoff zur Reduction verbraucht wird, als an derselben Elektrode bei Abwesenheit des Oxydationsmittels beim Sichtbarwerden der Wasserstoffentwickelung entweicht. Als sehr präcis wird man diese Definition nicht ansehen können, zumal der Verfasser selbst zum Theil wesentlich andere „Ueberspannungen" gefunden hat als Caspari; und jeder neue Bearbeiter der „Ueberspannungen" wird neue Werthe finden. Dieselbe Elektrode giebt denn auch gegen jedes Oxydationsmittel ein anderes Depolarisationspotential, das bei Zink und Quecksilber wieder gröfser ist als bei Eisen und Platin. Wenn das Depolarisationspotential tiefer liegt als das Wasserstoffentwickelungspotential, wird bei zwischenliegenden Potentialen der Strom natürlich vollständig (96 bis 97 Proc.) zur Reduction verbraucht. Das findet z. B. bei Zink und Eisen statt. Da bei umgekehrter Lage der Potentiale die Reduction nicht gelingt, folgt hieraus die Wichtigkeit der Wahl der Elektrodenpotentiale. Da Hydroxylamin und Hydrazin an Platin, Zink und Eisen durch kleinere Spannungen reducirt werden als Nitrate und Nitrite, so können sie als Zwischenproducte der Nitratreduction in nachweisbaren Mengen nicht auftreten. Ebenso wird Nitrit an Zink und Eisen leichter reducirt als Nitrat, an blankem Platin aber liegen die Reductionspotentiale umgekehrt, so dafs man an einer solchen Kathode in der That aus Nitrat gröfsere Mengen Nitrit erhält. Der Verfasser setzt aufserdem noch bei dem Elektrodenmaterial katalytische Beeinflussungen der verschiedenen Reactionen voraus. So kann z. B. nur an Eisenkathoden das Chlorat zu Chlorid reducirt werden. Auf ähnliche Einflüsse wird auch die Erscheinung der Ueberspannungen zurückgeführt, indem die Geschwindigkeit der Wasserstoffmolekelbildung aus den Atomen an den verschiedenen Metallen mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgen soll. Wie schon erwähnt, hat der Verfasser die Ueberspannungen zum Theil nicht unwesentlich anders gefunden als Caspari.

F. Dolezalek und R. Gahl[1]) haben über den Widerstand des Bleiaccumulators und seine Vertheilung auf die beiden Elektroden gearbeitet. Die Messungen wurden während der Ladung und Entladung mit Hülfe der Nernst'schen Condensatorenmethode ausgeführt. Wenn der Accumulator geladen ist, so sitzen wenigstens 95 Proc. seines Widerstandes in der Säure, nur wenig im Bleischwamm und im Bleisuperoxyd. Bei normaler Entladung nimmt der Widerstand der negativen Platte fast nicht zu, wohl aber der der positiven Platte, namentlich gegen Ende der Entladung. Wenn der Accumulator sulfatisirt, wird sein Widerstand beträchtlich gröfser. Die bei der Entladung an den Elektroden auftretenden Concentrationsänderungen bedingen in erster Linie den Spannungsabfall. Die Gasblasenbildung an den Elektroden beim Ueberladen des Accumulators vergröfsert merkwürdiger Weise seinen Widerstand nicht wesentlich.

Zur Erklärung der Spannung des Accumulators kann man sehr verschiedene mögliche Vorgänge ins Auge fassen, ohne dafs man wird behaupten wollen, dafs diese möglichen Vorgänge nun auch wirklich im Accumulator eine nennenswerthe Rolle spielten. So kann man den Accumulator auch als $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Concentrationskette auffassen, wie das E. Abel[2]) gethan hat. Wenn von einem Stoffe drei Oxydationsstufen möglich sind, so wird die mittlere stets zur Bildung der beiden möglichen anderen Anlafs geben, nach dem Satze: was möglich ist, ist auch. Also $2\,Pb^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + Pb$. An der Superoxydelektrode wird $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ in verhältnifsmäfsig grofser Concentration vorhanden sein, da es direct aus dem Superoxyd entsteht. An der Bleischwammplatte entsteht es nach obiger Gleichung in sehr kleiner Concentration aus dem $Pb^{\cdot\cdot}$. Aus der Spannung des Accumulators läfst sich nun herleiten, dafs die Concentrationen des $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ an den beiden Elektroden sich wie $1:10^{69}$ verhalten.

Photochemie.

Versuche von Luggin und Luther hatten zu dem Schlufs geführt, dafs bei der Einwirkung des Lichtes auf die photographische Platte das Halogen aus dem Halogensilber nur bis zu einer gewissen Concentration abgespalten wird, dafs das Licht dann also nur in dem Mafse weiter zersetzend wirken kann, als das Halogen durch Diffusion oder chemische Bindung an den Stoff entfernt wird, in den das Halogensilber eingelagert ist. Richard Abegg und Cl. Immerwater[3]) haben Thatsachen angeführt, welche ebenfalls für diese Art der Lichtwirkung sprechen. So

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 424—433. — [2]) Ibid. 7, 731—733. — [3]) Monatshefte f. Chem. 22, 88—94.

enthält eine Platte, die in normaler Weise belichtet und entwickelt wird, an der Oberfläche, wo das Halogen frei fortdiffundiren konnte, mehr Silber als in den tieferen Schichten. Wird die Platte aber von der Glasseite her belichtet, so ist diesmal nicht das Silber an der vom Licht zuerst getroffenen Seite am meisten ausgeschieden, weil hier das Glas die Diffusion verhinderte. Dafs gleiche Lichtmengen bei intermittirender Belichtung stärker wirken als bei continuirlicher, wird so ebenfalls leicht verständlich, weil bei ersteren das Halogen in den Belichtungspausen Zeit hat, durch Diffusion und chemische Bindung zu verschwinden.

Die chemische Verwandtschaft.

Die Untersuchungen über „anorganische Fermente“ [1]) sind von G. Bredig und K. Ikeda [2]) fortgesetzt worden. Um Mafszahlen für die „Giftwirkung“ zu erhalten, wurden die Verdünnungen G der Gifte ermittelt, bei welcher sie die Wirkung einer Platinlösung von 10^{-5} Grammatomen Platin im Liter auf die Hälfte herabsetzten. Die Reaction, deren katalytische Beeinflussung durch Platin studirt wurde, war der Zerfall von Wasserstoffsuperoxyd. Es wurde z. B. ermittelt

für Blausäure	G =	21 000 000	(erholt sich)
„ Jodcyan	„ =	12 800 000	
„ Jod	„ =	7 000 000	
„ Hydroxylamin	„ =	18 000	(erholt sich)
„ Brom	„ =	23 000	
„ phosphorige Säure	„ =	900	
„ Natriumnitrit	„ =	280.	

Ameisensäure, Hydrazin und Salpetersäure wirken sogar beschleunigend. Es ist nun sehr merkwürdig, dafs die so definirten Giftigkeitsgrade dieser Stoffe den Giftwirkungen dem Protoplasma gegenüber mit wenig Ausnahmen genau parallel laufen. Wie die Wirkung dieser Platingifte zu Stande kommt, läfst sich noch nicht mit Sicherheit sagen, dafs chemische Wirkung durch Angriff oder Auflösen des Platins eine Rolle spiele, halten die Verfasser in Hinblick auf die oft im Vergleich zum Platin sehr kleine Menge der Gifte für unwahrscheinlich. Bei Blausäure z. B. genügt schon $\frac{1}{200}$ vom Aequivalent des Platins, um die Wirkung des letzteren auf die Hälfte herabzusetzen. Dem gegenüber ist aber daran zu erinnern, dafs das „colloïdal gelöste“ Platin sicher nichts Homogenes ist, dafs also recht leicht der active Theil des Platins nur ein Procent oder noch weniger vom Gesammtplatin ausmachen kann.

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 1900, S. 49. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 37, 1—68.

Wasser ist gleich stark als Säure wie als Base, es läfst sich demnach auf Grund der bekannten allgemeinen Gesetzmäfsigkeiten erwarten, dafs es nach Hinzutritt des negativen Sauerstoffs, als Wasserstoffsuperoxyd, eine ausgesprochene Säure ist. G. Bredig[1]) hat diese Forderung der Theorie durch Calvert experimentel bestätigen lassen. Die Vertheilung des Wasserstoffsuperoxydes zwischen Wasser und Aether wird sehr zu Ungunsten des letzteren verschoben, wenn Alkali zugegeben wird. Durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu Natronlauge geht der Gefrierpunkt der letzteren nicht herunter. Die Verseifung von Aethylacetat unter dem Einflufs von Natronlauge wird durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd verlangsamt. Setzt man zu Alkalien Wasserstoffsuperoxyd, so tritt an Stelle des leicht beweglichen OH' das viel langsamere O_2H', in Folge dessen geht die Leitfähigkeit zurück; die Wanderungsgeschwindigkeit des O_2H' ist nämlich nur 45. Das Wasserstoffsuperoxyd ist als Säure etwa ebenso stark als die unterchlorige Säure. Die Wanderung seines Anions mit dem negativen Strome liefs sich durch einen Vorlesungsversuch direct zeigen.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 622—624.

Anorganische Chemie.

Von

W. Muthmann.

Biographisches. Unter den im Berichtsjahr gestorbenen Chemikern findet sich der Name Max v. Pettenkofer († 9. Febr. 1901). Der Dahingeschiedene hat sich als Vorläufer unter den Begründern des periodischen Systems eine Ehrenstelle in der Geschichte der Chemie erworben.

Literatur: Von den in diesem Jahre erschienenen Werken aus dem Gebiete der anorganischen Chemie mögen hier folgende kurz erwähnt werden:

F. Clowes and J. B. Coleman: Quantitative chemical Analysis, 5. edition, London.

E. Knoevenagel: Anleitung zu anorganischen Arbeiten im Laboratorium, Leipzig.

O. Kühling: Lehrbuch der Maſsanalyse zum Gebrauch in Unterrichtslaboratorien und zum Selbstunterricht.

H. Moissan: Der elektrische Ofen, deutsch von Th. Zettel.

J. Formanek: Die qualitative Spectralanalyse anorganischer Körper. Berlin.

F. Glaser: Indicatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie.

Muspratt: Theoretische, praktische und analytische Chemie in Anwendung auf Künste und Gewerbe. 4. Aufl., herausgegeben von H. Bunte, VII. Band. (Phosphor bis Stärke.)

J. Herzfeld und O. Korn: Chemie der seltenen Erden.

W. Ramsay: Modern Chemistry, theoretical and systematic.

Leidié: Palladium, Iridium, Rhodium, Paris.

W. Ostwald: Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, elementar dargestellt. 3. vermehrte Aufl.

G. Buchner: Die Metallfärbung und deren Ausführung. 2. Aufl.

Oechsner de Coninck: La chimie de l'Uranium, historique, comprenant les recherches principales effectuées sur l'Uranium et ses composés de 1892 à 1901.

C. R. Fresenius: Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., II. Band (3. Abdruck).

A. Sartori: Tabellen zur Berechnung quantitativer chemischer Analysen.

W. Ramsay and M. W. Travers: Argon and its Companions.

H. Debus: Erinnerungen an R. W. Bunsen und seine wissenschaftlichen Leistungen.

R. R. Hehl: Flüssige Luft.

W. Würfel: Faraday's Bestreitung der Atomistik in erkenntnifstheoretischem Lichte.

K. v. Buchka: Lehrbuch der analytischen Chemie. 2. Aufl. I. Theil. Qualitative Analyse.

N. Menschutkin: Analytische Chemie. 9. Aufl.

J. H. van't Hoff: Vorlesungen über theoretische und physykalische Chemie. 1. Heft. 2. Aufl. Braunschweig.

Allgemeines.

Aus dem achten Jahresberichte des Comités für die Atomgewichtsbestimmung von F. W. Clarke[1]) lassen sich folgende im Jahre 1900 veröffentlichte Bestimmungen anführen: Dean[2]) fand für den Stickstoff N = 14,031 (bez. auf C = 12,001); Richards u. Baxter[3]) fanden Fe = 55,89 (O = 16); Benedicks[4]) erhielt für Gadolinium das Atomgewicht 156,38 (O = 16); Urbain[5]) für Thorium den Werth 223,47.

H. Erdmann[6]) vertheidigt gegenüber den Einwänden Brauner's[7]) das sogenannte Hallenser Circular[8]). Er hält das Verhältnifs des Sauerstoffs zum Chlor und Silber im chlorsauren Silber für nicht so genau festgestellt, dafs darauf die übrigen Atomgewichte bezogen werden müfsten, und kann dem Sauerstoff keinerlei Vorzug vor dem Wasserstoff als Basis der Atomgewichte einräumen.

J. A. Erving und W. Rosenhain[9]) beobachteten an Metallen und Legirungen unter dem Einflufs starker Druckkräfte das

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 23, 90–95. — [2]) Journ. Chem. Soc. London 77, 117. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Ch. 23, 245. — [4]) Ibid. 22, 393. — [5]) Ann. chim. phys. 19, 223. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 127—137. — [7]) Ibid. 26, 186—202. — [8]) Vgl. Cap. Physikal. Chem. S. 7. — [9]) Phil. trans. roy. soc. London A, 193, 353—375 und N. Jahrb. f. Mineral. 1900, II, S. 170—172.

Auftreten von Verschiebungen der Krystallkörner nach Gleitflächen. Es entstehen Zwillings- und Translationslamellen.

Eine zellige Oberflächenstructur zeigen nach G. Cartaud[1]) einige Metalle, wenn sie rasch in dünner Schichte erstarren.

Mit Hülfe eines besonders construirten elektrischen Ofens stellten Lewis P. Hamilton und E. F. Smith[2]) Legirungen von Cu, Wo, Mo, Cr, Al, Ti, Fe, Nb, Ta und Si her.

Die Untersuchungen von O. Boudouard[3]) über die Einwirkung von Kohle auf Metallverbindungen in der Glühhitze bestätigen Berthelot's Beobachtungen[4]); die Reduction wird von dem zuerst entstehenden Kohlenoxyd bewirkt.

A. Recoura[5]) beschreibt die Einwirkungsproducte von Cuprihydroxyd auf die Sulfatlösungen verschiedener Metalle und Paul Sabatier[6]) stellt sechs Typen für das Verhalten eines Metallhydroxydes gegenüber anderen Metallsalzlösungen auf.

W. Herz[7]) berichtet über die allotropen Modificationen von Zinkoxyd, Chromhydroxyd und Nickelsulfid.

Von Ch. Soret[8]) wurden die Bedingungen untersucht, welche bei optisch activen unorganischen Körpern die Bildung rechter oder linker Krystalle begünstigen.

Der Einflufs eines starken magnetischen Feldes auf die Anordnung und Abscheidung von Krystallen wurde von V. v. Lang[9]) sowie von St. Meyer[10]) studirt.

A. Miolati und E. Mascetti[11]) trafen bei der Titration der schwefligen, selenigen, Selen-Tellur-Chrom-Arsen-, der phosphorigen, arsenigen, Bor-, Jod- und Perjodsäure ähnliche Anomalien an, wie für die Tetrachlorplatinsäure beobachtet wurde. Nach dem Verhalten dieser Säuren kommt ihren einbasischen Salzen wohl eine doppelte Molekularformel zu. Vielleicht sind auch die der Chromsäure analog sich verhaltenden Säuren in wässeriger Lösung polymerisirt.

Allgemeine analytische Methoden.

Zur schnellen Bestimmung des Gewichtes einer Fällung schlägt R. W. Thatcher[12]) eine indirecte Wägungsmethode vor, bei welcher durch ein Pyknometer die Dichte der Flüssigkeit mit und ohne Niederschlag ermittelt wird. Die Anwendbarkeit der Methode mufs noch durch fortgesetzte Versuche erprobt werden.

---

[1]) Compt. rend. 132, 1327—1329. — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. 23, 151—155. — [3]) Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 282—287. — [4]) Compt. rend. 110, 1106. — [5]) Ibid. 132, 1414—1416. — [6]) Ibid. 1538—1540. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 342—345. — [8]) Arch. sc. phys. nat. Genève [4] 7, 80—82. — [9]) Sitzber. d. Acad. d. Wissensch. Wien [IIa] 108, 557. — [10]) Ibid. 108, 513. — [11]) Gazz. chim. ital. 31. I, 93—139. — [12]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 644—668.

Auch dieses Jahr wurden mancherlei Aenderungen an analytischen Apparaten vorgeschlagen: A. Bement[1]) giebt eine Verbesserung am Orsatapparat an. Georg Marpmann[2]) construirte ein neues Gasvolumeter, F. Girardet[3]) ein vereinfachtes Urometer und H. Wislicenus[4]) einen neuen mit Saug- und Waschvorrichtung versehenen Veraschungsapparat.

W. Schuber's[5]) Untersuchungen ergaben, dafs die Empfindlichkeit der spectralanalytischen Reactionen mit steigendem Atomgewicht abnimmt; bei den Salzen fällt die Empfindlichkeit vom Chlorid zum Jodid und vom Nitrat zum Sulfat.

Berthelot[6]) theilt seine Erfahrungen im spectroskopischen Nachweis von Gasen mit und stellt in einer Liste die Spectren von 41 Gasen nach den gemessenen Wellenlängen zusammen.

Die Bestimmung des Wasserstoffs und Methans nach der üblichen Verbrennungs- und Explosionsmethode mufs nach Alfr. H. White[7]) zu falschen Resultaten führen, da hierbei auch ein kleiner Theil des Stickstoffs mitverbrennt.

Alfr. Stock und Cornelius Massaciu[8]) benutzen zur Fällung von Eisen und Chrom statt Ammoniak eine Kaliumjodid-jodatlösung, welche schon Stock[9]) für die Aluminiumbestimmung vorgeschlagen hat. Die Umsetzung erfolgt im Sinne der Gleichung $Al_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4 + J_6$.

Zur Fällung von Magnesium, Zink und Kupfer lassen sich nach W. Herz[10]) und K. Drucker[11]) mit Vortheil organische Basen, besonders Guanidin verwenden, welche aus der Lösung leicht wieder zu entfernen sind.

Zum mikrochemischen Nachweis des Kobalts benutzt O. Richter[12]) die Krystalle des Kobaltammonphosphats.

F. P. Treadwell[13]) empfiehlt für qualitative Reactionen die Verwendung des im trockenen Zustande beständigen Kaliumpercarbonats an Stelle der Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.

Allgemeines über Titrirmethoden. Als Grundlage für acidimetrische Bestimmungen wollen Ch. A. Kohn[14]) und Rich. K. Meade[15]) die bei der Elektrolyse einer gewogenen Menge von Kupfersulfat freiwerdende Schwefelsäure verwenden.

C. Longuet Higgins[16]) stellt seine Normalsalzsäure dar

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 57—58. — [2]) Pharm. Centr.-H. 42, 551—555. — [3]) Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 329—334. — [4]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 441—449. — [5]) Ann. d. Phys. [4] 5, 931—942. — [6]) Ann. chim. phys. [7] 23, 433—447 und 447—482. — [7]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 476—482. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 467—469. — [9]) Compt. rend. 130, 175. — [10]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 310—311. — [11]) Ibid. 26, 347—349. — [12]) Tschermak's Mittheilg. 20, 99—109. — [13]) Chem.-Ztg. 25, 1008. — [14]) Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 962—963. — [15]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 12 15 u. 343—347. — [16]) Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 958—962.

durch Absorption von reinem Chlorwasserstoffgas in Wasser, Bestimmung der Gewichtszunahme und entsprechende Verdünnung.

Von den üblichen Methoden zur Darstellung von Normalsäuren sind nach Cyril G. Hopkins [1]) die nur eine Wägung erfordernden directen Verfahren am genauesten, z. B. die Einstellung von Salzsäure mit Silbernitrat.

Nach W. E. Ridenauer [2]) zeigt Phenolphtaleïn bei der Titration von Alkalicarbonaten mit n.-Salzsäure nicht genau die Hälfte der Carbonate an.

Zur Einstellung von Laugen auf Säuren ist nach Ansicht Otto Schmatolla's [3]) Phenolphtaleïn der einzig richtige Indicator.

K. Dieterich [4]) berichtet über neue Reagenspapiere.

Auf die Art der Ionenbildung gründet Julius Wagner [5]) eine Eintheilung der Indicatoren und unterscheidet Indicatoren mit einwerthigem, charakteristischem Ion (Kation oder Anion) und solche mit mehrwerthigem Ion.

Argongruppe und Luft.

W. Ramsay und M. Travers [6]) gaben für die neuen Elemente der Luft eine Tabelle der Gasdichten und Atomgewichte. Metargon ist als ein durch Kohlenwasserstoffe verunreinigtes Argon erkannt worden.

	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
Gasdichten . . .	1,98	9,97	19,98	40,88	64,00
Atomgewichte . .	3,96	19,94	39,96	81,76	128,00.

Die Verfasser [7]) bringen die inactiven Gase im periodischen System in einer Gruppe zwischen den Halogenen und Alkalimetallen unter. Diese Anordnung ergab sich unter Anderem aus der Gestalt der Curve für die Refractionsäquivalente, aus der Compressibilität, den Dampfdrucken, kritischen Temperaturen und Atomvolumen. In einer ausführlichen Mittheilung [8]) bringen die Verfasser die experimentellen Einzelheiten ihrer Untersuchungen und stellen die physikalischen Constanten der Gase in einer Tabelle zusammen:

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 727—740. — [2]) Journ. Franklin Institute 152, 119—121. — [3]) Pharm. Zeitg. 46, 440—441 u. 592. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 1091 u. Pharm. Zeitg. 46, 592—493. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 138—151. — [6]) Chem. News 82, 257. — [7]) Zeitschr. f. phys. Chem. 38, 641—689. — [8]) Proc. Roy. Soc. London 67, 329—333.

	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon
Brechungsindex (bezogen auf Luft = 1)	0,1238	1,2345	0,968	1,449	2,364
Gasdichte (O = 16) . . .	1,98	9,97	19,96	40,88	64
Siedepunkt bei p = 760 (absolute Temp.) . . .	—	—	86,9	121,33	163,9
Kritische Temp. (absol.) .	?	unter 68°	155,6	210,5	287,7
Kritischer Druck (Meter Quecksilber)	?	?	40,2	41,24	43,5
Dampfdruckverhältnifs .	?	?	0,0350	0,0467	0,0675
Gew. v. 1 ccm Flüssigkeit (g)	?	?	1,212	2,155	3,52
Molekularvolumen (flüssig)	?	?	32,92	37,84	36,40

Die Gase erwiesen sich sämmtlich als einatomig.

Weitere Angaben über die Trennungsmethoden der schwerflüchtigen Gase der atmosphärischen Luft machen J. D. Liveing und J. Dewar [1]), welche zugleich die Spectren von Xenon und Krypton beschreiben.

Conrad Mix [2]) glaubt ein Verfahren zur Verflüssigung von Luft gefunden zu haben, welches vor dem Linde'schen den Vortheil der Verwendung niedriger Spannungen bieten soll.

Wasserstoff und Wasser.

James Dewar [3]) bestimmte den Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs unter Verwendung von Gasthermometern mit Wasserstoff- und Heliumfüllung. Versuche mit Sauerstoff und Kohlensäure ergaben, dafs ein Gas bei seinem eigenen Condensationspunkt noch als Füllung des Gasthermometers benutzt werden kann. Verfasser fand als Kochpunkt des Wasserstoffs im Mittel —252,4°, und des Sauerstoffs —182,5°.

Das Verfahren Dewar's zur Verflüssigung von Wasserstoff besteht nach Morris Travers' [4]) Beschreibung darin, dafs das Gas mittelst flüssiger Luft erst auf —110° abgekühlt wird. Von dieser Temperatur ab, nicht oberhalb, besitzt das Linde'sche Princip der Selbstabkühlung bei Druckentlastung auf Wasserstoff Anwendbarkeit.

Zur Charakteristik eines explosiven Gasgemisches verwerthet F. Emich [5]) die Dicke derjenigen Schichte, in welcher sich die Entzündung des Gasgemisches eben noch fortpflanzt („Entzünd-

[1]) Proc. Roy. Soc. London **68**, 389—398. — [2]) Chem.-Ztg. **25**, 113—115. — [3]) Amer. Journ. Science, Silliman [4] **11**, 291—301 u. Ann. chim. phys. [7] **23**, 417—432. — [4]) Philos. Magaz. [6] **1**, 411—423 u. Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 100—114. — [5]) Monatsh. d. Chem. **18**, 6; **19**, 299 u. **21**, 1061—1078.

lichkeit"). Im Verein mit H. Walland studirte der Verf. den Einfluſs verschiedener Gase auf die Entzündlichkeit von Knallgas und Chlorknallgas.

Aus seinen Beobachtungen bei der Diffusion von Wasserstoff durch glühendes Palladium unter verschiedenen Drucken schloſs A. Winkelmann [1]), daſs der Wasserstoff hierbei eine Dissociation in Atome erleiden müsse.

Joseph W. Ellms und Jay C. Beneker [2]) unterwerfen die gebräuchlichen Methoden zur Kohlensäurebestimmung im Trinkwasser einer Kritik.

Zur Ermittelung des Schwefelsäuregehaltes des Wassers empfiehlt L. W. Winkler [3]) ein auf der Verwendung von Baryumchromat gegründetes colorimetrisches Verfahren. Der Verf. giebt eine Correctionstabelle [4]) für die Titration des Chlors in Trinkwasser und theilt seine Arbeitsmethode [5]) bei der Bestimmung der in natürlichen Wässern gelösten Gase, sowie [6]) die Verbesserungen seines Verfahrens zur Ammoniak-, Nitrit- und Nitratbestimmung mit. Das Calcium und Magnesium titrirt Winkler [7]) mit Kaliumoleatlösung.

G. Ranzoli [8]) macht auf die Fehlerquellen bei der Bestimmung des Lithiums in Mineralwässern aufmerksam.

Hydroperoxyd H_2O_2 ist nach den Untersuchungen von Bredig [9]) eine Säure. Es verbindet sich mit Alkalilaugen und erniedrigt deren Leitfähigkeit, da die Anionen der salzartigen Verbindung langsamer wandern, als die Hydroxylionen der Base. Der Verf. konnte nachweisen, daſs Hydroperoxyd ein Anion bildet, welches in der Richtung des negativen Stromes wandert. Durch die Versuche H. Thorton Calvert's [10]) wurden die Beobachtungen von Bredig vollauf bestätigt. Der Verf. fand, daſs 1 Mol. Aetznatron $1^1/_2$ Mol. Peroxyd bindet. Die Gefrierpunktserniedrigungen von Hydroperoxydlösungen in Natronlauge führten zur Aufstellung der Gleichung:

$$2\,NaOH + 3\,H_2O_2 = 2\,NaO_2 + 4\,H_2O.$$

Ueber die Beschaffenheit der Anionen des Wasserstoffsuperoxydes kann aber noch nicht entschieden werden.

Die wiederholt ausgesprochene Annahme [11]) der Bildung höherer Silberoxyde durch die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Silberoxyd hält Berthelot [12]) nach seinen Messungen der Wärme-

[1]) Ann. Phys. [4] 6, 104—115. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 405—431. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 465—469. — [4]) Ibid. 596—600. — [5]) Ibid. 523—533. — [6]) Chem.-Ztg. 23, 454—541 u. Ibid. 25, 586—587. — [7]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 82—92. — [8]) Gazz. chim. ital. 31, 40—48. — [9]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 622—624. VIII. Hauptversamml. d. d. elektrochem. Ges. 18. IV. — [10]) Zeitschr. f. phys. Chem. 38, 513—542. — [11]) Comp. rend. 132, 897—904. — [12]) Ibid. 133, 555—569.

tönungen aufrecht, während A. Baeyer und V. Villiger[1]), welche Berthelot's Versuche nachgeprüft haben, kein Silberoxyd bekamen, das mit Schwefelsäure Sauerstoff entwickelte.

Familie I, Hauptgruppe: Li, Na, K, Rb, Cs.

Lithium. G. Friedel[2]) beobachtete, dafs lithiumhaltige Lösungen den Kaliglimmer energisch, den Lepidolith dagegen nur wenig angreifen. Letzterer wird aber von Kalilösungen rasch zersetzt. Durch Erhitzen einer Lithiumlösung mit gefällter Kieselsäure auf 500° erhielt der Verfasser das Silikat Li_2SiO_3, welches in den krystallographischen Constanten auffällige Uebereinstimmung mit dem Phenakit (Orthosilikat) aufweist.

Kalium. Die Fällung des Kaliums mittelst Kobaltnitrit soll nach Fr. H. van Leent[3]), welcher die Methode derselben beschreibt, zur Bestimmung von kleinen Mengen Kalium in Salzgemischen gut geeignet sein.

Die thermochemischen Untersuchungen von De Forcrand[4]) haben ergeben, dafs aufser dem Dihydrat des Kaliumhydroxydes $KOH + 2H_2O$ noch die Hydrate $KOH + H_2O$ und $KOH + 0{,}5H_2O$ bestehen, ferner, dafs die Wärmetönungen dieser drei Verbindungen pro 1 Mol. Wasser in dem Verhältnifs 1:2:4 stehen.

Natrium. Auch für das Natriumhydroxyd konnte De Forcrand[5]) zeigen, dafs die Wärmetönung bei der Hydratisirung von dem Hydrat $NaOH + 0{,}5H_2O$ an fällt, wenn auch nicht so schnell als beim Aetzkali.

L. C. de Coppet[6]) schlofs aus seinen Versuchen über die spontane Krystallisation von Glaubersalz in den übersättigten Lösungen des Natriumsulfats, dafs keine bestimmte Grenze zwischen dem labilen und metastabilen Zustand solcher Lösungen besteht.

Rubidium und Cäsium. Die von Ditte[7]) beschriebenen sauren Nitrate des Rubidiums und Thalliums entsprechen nach den Untersuchungen von H. L. Wells und F. J. Metzger[8]) nicht der von Ditte angegebenen Zusammensetzung. Die Verfasser fanden hierfür die folgenden Formeln: $RbNO_3 + HNO_3$; $RbNO_3 + 2HNO_3$ und $TlNO_3 + 2HNO_3$.

Zur Reinigung von Cäsiummaterial stellt H. L. Wells[9]) das Antimondoppelchlorid $3CsCl + 2SbCl_3$ und daraus das Cäsiumnitrat her, welches er entweder als solches umkrystallisirt oder

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2769—2774. — [2]) Bull. soc. franç. Minér. 24, 141—159. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 569—573. — [4]) Compt. rend. 133, 157—159. — [5]) Ibid. 223—226. — [6]) Bull. soc. chim. Paris, 25, 388—393. — [7]) Ann. chim. phys. 18, 320. — [8]) Amer. Chem. Journ. 26 271—275. — [9]) Ibid. 26, 265—268.

noch in das Chloridjodid $CsCl_2J$ überführt; letzteres krystallisirt sehr rein.

Durch Vereinigung von Cäsiumfluorid mit Antimonfluorid erhielten H. L. Wells und F. J. Metzger[1]) die Körper: $CsF.3SbF_3$; $CsF.2SbF_3$; $4CsF.7SbF_3$; $CsF.SbF_3$; $2CsF.SbF_3$ und das basische Fluorid $CsF.SbF_4OH$.

Wells und J. M. Willis[2]) beschreiben das Cäsiumtellurfluorid $CsF.TeF_4$ und zwei Doppelchloride des Cäsiums und Thoriums[3]), deren Formeln jedoch nicht genau bestimmt wurden.

Ueber die Eigenschaften weiterer Cäsiumsalze berichtet C. Chabrié[4]) und zwar über ein Bromid CsBr, Jodid CsJ, das Fluoridfluorhydrat CsF_2H und das Fluorid CsF, ein Cäsiumchromat Cs_2CrO_4 und Bichromat $Cs_2Cr_2O_7$. Der Verfasser[5]) stellte auch das Sulfit Cs_2SO_3, Bisulfit $CsHSO_3$, Thiosulfat $Cs_2S_2O_3$ und das Dithionat $Cs_2S_2O_6$ dar.

So wenig von den übrigen Alkalimetallen Doppelnitrate mit zweiwerthigen Metallen bekannt sind, gelang es H. L. Wells und H. P. Beardsley[6]), solche des Cäsiums darzustellen. Dagegen erhielten die Verfasser ein Cäsiumferrinitrat und ein Cäsiumwismutnitrat sowie ein Thallothallinitrat.

Durch Einwirkung von Cäsiumkarbonat auf Ueberjodsäure bekam Wells[7]) das Cäsiumperjodat $CsJO_4$ und das saure Cäsiumjodatperjodat $CsJO_3.HJO_4.2H_2O$.

Familie I, Nebengruppe: Cu, Ag, Au.

Kupfer. Nach den Untersuchungen von E. A. Lewis[8]) wird die Zugfestigkeit und Elasticität des Kupfers durch geringe Mengen von Arsen bedeutend erhöht.

Max Gröger[9]) studirte den Verlauf der Einwirkung von Wasser auf Kupferchlorür unter Ausschlufs sowie unter Zutritt von Luft und Licht. Als Endproduct der Einwirkung von Wasser und Luft sieht Verfasser das basische Chlorid $3CuO.CuCl_2 + 4H_2O$ an. Verdünnte Salzsäure soll das Chlorür nach der Gleichung $2CuCl = Cu + CuCl_2$ zersetzen.

Von A. Rössing[10]) wird ein Kupferhexasulfid Cu_2S_6 und -trisulfid Cu_2S_3 beschrieben. Das erstere betrachtet der Verfasser als Anhydrid der Sulfokupfersäure $Cu_2S_7H_2$.

Die in den Lehrbüchern angegebene Dichte des Kupferjodürs zu 4,41 berichtigt W. Spring[11]) zu 5,653 bei 15°. Diese Zahl er-

---

[1]) Sill. Amer. Journ. Science [4] 11, 451—456. — [2]) Ibid. 12, 190. — [3]) Ibid. 191—192. — [4]) Compt. rend. 132, 678—781. — [5]) Ibid. 133, 295—297. — [6]) Amer. Chem. Journ. 26, 275—278. — [7]) Ibid. 278—281. — [8]) Chem. News 83, 3. — [9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 154—161. — [10]) Ibid. 25, 407—414. — [11]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 79—80 u. Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 308—309.

giebt ein mit der Theorie besser übereinstimmendes Molekularvolumen.

E. Heyn [1]) studirte die Gesetzmäfsigkeiten, welche die Schmelztemperaturen von Mischungen aus Kupfer und Kupferoxydul, sowie deren Structurverhältnisse beherrschen. Bezüglich der molekularen Schmelzpunktserniedrigung des Cuprooxydes fand Verfasser die Raoult-van't Hoff'sche Regel bestätigt.

Berthelot [2]) zeigte, dafs kupferhaltige Legirungen bei gleichzeitiger Berührung mit Luft und Alkalichloriden unter Verlust der das Kupfer begleitenden Metalle in Kupferoxydul übergehen.

A. Mailhe [3]) constatirte die Bildung basischer Doppelsalze bei der Einwirkung von Kupferhydroxyd auf die Chloride und Bromide verschiedener Schwermetalle.

Im Anschlufs an seine früheren Untersuchungen [4]) studirte Ed. Schaer [5]) die Verstärkung der Oxydationskatalyse der Cuprisalze durch Zusatz verschiedener anorganischer und organischer Verbindungen. Bei dieser Gelegenheit erwähnt der Verfasser, dafs die Empfindlichkeit der Guajakharzreaction durch die Verwendung von Chloroform erhöht wird.

H. W. Foote [6]) bestätigte durch Versuche an Mischungen von Kupfersulfat und Zinksulfat van't Hoff's Theorie der Mischkrystalle, nach der die Zusammensetzung der an der Mischgrenze gebildeten Krystalle eine Function der Temperatur ist.

Zur quantitativen Bestimmung des Kupfers in Kiesen fällt O. N. Heidenreich [7]) dasselbe mit Aluminium und elektrolysirt den aluminiumhaltigen Kupferniederschlag nach dem Auflösen in Salpetersäure.

O. Brunck [8]) zeigte, dafs die quantitative Trennung von Kupfer und Silber durch Behandlung der Cyanide mit verdünnter Salpetersäure nicht gelingt, da bei völliger Lösung des Kupfercyanids auch Silber aufgelöst wird.

Silber. Das Studium der Einwirkung von Brom auf metallisches Silber führte V. v. Cordier [9]) zu folgenden Ergebnissen: Während die Bildung von Chlorsilber durch das Licht befördert wird, vermindert Letzteres die Bildungsgeschwindigkeit des Bromsilbers. Im Kohlensäurestrom verliert Bromsilber durch Belichtung merklich kein Brom.

Jouniaux [10]) untersuchte den Einflufs der Temperatur auf die Reactionsgrenze zwischen Bromwasserstoff und Silber und zwischen

---

[1]) Mittheilg. aus d. kgl. techn. Versuchsanst. 1900, 315—329. — [2]) Ann. chim. phys. (7) 22, 457—460. — [3]) Compt. rend. 133, 226—228. — [4]) Arch. d. Pharm. 238, 42, 301. — [5]) Ibid. 239, 610—625. — [6]) Amer. Chem. Journ. 26, 418—428. — [7]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 15—17. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1604—1609. — [9]) Monatsh. f. Chem. 22, 707—716; siehe dieses Jahrb. X, 61. — [10]) Compt. rend. 133, 228—231.

Wasserstoff und Bromsilber. — Verfasser zeigte [1]), dafs die Reduction von Chlorsilber durch Wasserstoff bei höherer Temperatur eine wahre Gleichgewichtsreaction ist, welche von zwei Seiten erreicht wird und genau der thermodynamischen Theorie folgt. Aus der beim Steigen der Temperatur eintretenden Verschiebung des Gleichgewichtes läfst sich der Unterschied der Bildungswärmen von Chlorwasserstoff und Chlorsilber zu 6790 cal. berechnen. Die Zersetzung des Chlorsilbers durch das Sonnenlicht in einer Wasserstoffatmosphäre [2]) geht sehr langsam und proportional der exponirten Oberfläche des Chlorsilbers vor sich.

Nach den Untersuchungen M. G. Levi's [3]) ist entgegen den in der Literatur befindlichen Angaben ein Theil Silberoxyd erst in 15 360 Theilen Wasser löslich und die Dissociation von Silberhydroxyd ist nur in äufserst starker Verdünnung erheblich.

Die von F. Kohlrausch und F. Dolezalek [4]) von Neuem angestellten Löslichkeitsbestimmungen von Brom- und Jodsilber stimmen mit denen von Goodwin, Thiel und Specketer überein.

Die Umsetzungsproducte von Cuprohaloiden mit Silbernitrat zerfallen nach K. Emszt [5]) in metallisches Silber und Silberhaloide.

Die Untersuchung der durch Elektrolyse und mittelst Hydroperoxyd erhaltenen Oxydationsproducte des Silbernitrates führte S. Tanatar [6]) zu dem gleichen Ergebnifs, wie Mulder und Sulc. Der Verfasser giebt dem erhaltenen Körper die Formel $2\,Ag_3O_4 . AgNO_3$. Das Product der Elektrolyse von Fluorsilberlösung wird als $4\,Ag_3O_4 . 3\,AgF$ aufgefafst.

Nach Hugh Marshall [7]) lassen sich Silbersalze wegen ihrer katalytischen Wirkung bei Gegenwart von Persulfaten mit Vortheil da zur Oxydation mit verwenden, wo letztere allein nicht mehr wirksam sind.

Gold. Eine Arbeit von Felix Lengfeld [8]) enthält eine Nachprüfung der Angaben über die Eigenschaften einiger Goldhaloide und neue Beobachtungen über die Einwirkung von Silbersalzen auf Goldchloridchlorwasserstoffsäure. Diese soll sich nach folgenden drei Gleichungen mit Silbersalzen umsetzen:

1. $HAuCl_4 + AgX = AgAuCl_4 + HX$
2. $4\,HAuCl_4 + 4\,AgX = 4\,AgCl + AuX_3 + 3\,HAuCl_4 + HX$
3. $HAuCl_4 + AgX = AuCl_3 + AgCl + HX$.

L. Schmidt [9]) theilt einige Daten über die alten Goldwäschereien in der Mámameros zu Zeiten Karl's VI. mit.

---

[1]) Compt. rend. 132, 1270—1272. — [2]) Ibid. 132, 1558—1560. — [3]) Gazz. chim. ital. 31, II, 1—3. — [4]) Sitzungsb. d. kgl. pr. Acad. d. Wiss. 1901, S. 1018—1023. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 346—354. — [6]) Ibid. 28, 331—336; siehe dieses Jahrb. 10, 62. — [7]) Proc. Roy. Soc. Edinburgh 23, 163—168. — [8]) Amer. Chem. Journ. 26, 324—232. — [9]) Bány és koh. Lapok 32, 277—279; Ref. in Zeitschr. f. Kryst. 34, 710.

Den Schmelzpunkt des Goldes bestimmten L. Holborn und A. Day [1]) durch elektrische Erhitzung in einer Kohlensäureatmosphäre zu 1063,5 bis 1063,9°.

Familie II, Hauptgruppe: Be, Mg, Ca, Sr, Ba.

Ueber Beryllium ist keine Publication erschienen.

Magnesium. Durch Zusammenschmelzen von Thonerde und Magnesia im elektrischen Ofen erhielt Em. Dufau [2]) das Magnesiumaluminat $MgO.Al_2O_3$. Das vom Carbid befreite Product stellt durchsichtige Octaëder von der Härte 7 und der Dichte 3,57 dar und verhält sich gegen Reagentien wie natürlicher Spinell; durch Metallzusätze kann man ihm auch die Färbungen des letzteren geben.

W. Eidmann und L. Moeser [3]) fanden, dafs nicht allein Calciumcarbid, wie Rossel und Franck schon angaben, sondern noch zahlreiche andere Stoffe die Bildung von Magnesiumnitrid beim Glühen von Magnesium an der Luft befördern. Die Verfasser erwähnen die Oxyde von Ca, Sr, Ba, Cr, Fe, Cu, die Oxydule von Mn, Co, Ni und viele indifferente Stoffe, welche durch Auflockerung der Masse den Luftzutritt zum Magnesium erleichtern.

W. Kirchner [4]) hält die Darstellung des Magnesiumnitrides durch Verbrennung von Magnesium ohne Zusatz für vortheilhafter. Zu diesem Zwecke wird das Magnesium in compacten Cylindern angewandt; es bildet sich dann eine fest zusammengebrannte Masse, welche im Inneren fast ganz aus Magnesiumnitrid besteht und nur aufsen von einer dünnen, leicht zu entfernenden Kruste von Magnesia umgeben ist.

Calcium. Zur Klärung von Mifsverständnissen hebt A. Herzfeld [5]) nochmals hervor, dafs seiner Atomgewichtsbestimmung des Calciums die Clark'schen Atomgewichte (H = 1, C = 11,92, O = 15,879) als Grundlage gedient haben. Für O = 16 berechnet sich das Atomgewicht des Calciums nach seiner in Gemeinschaft mit Stiepel ausgeführten Bestimmung zu 39,962.

Johann Schürger [6]) stellte ein in Nadeln krystallisirendes Calciumamalgam von der Zusammensetzung $CaHg_5$ dar, welches ähnlich dem Natriumamalgam reducirend wirkt.

Neue Versuche über die Löslichkeit des Aetzkalkes in Wasser ergaben A. Guthrie [7]) folgende Zahlen:

---

[1]) Ann. d. Phys. (4) 4, 99—103. — [2]) Journ. pharm. chim. (6) 14, 25—27. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 390—393. — [4]) Chem.-Ztg. 25, 395. — [5]) Zeitschr. f. Ver. Rübenz.-Ind. 1901, S. 118; Ber. d. d. chem. Ges. 34, 559—560. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 425—429. — [7]) Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 223—224.

Grade C.	Gramme CaO	Grade C.	Gramme CaO	Grade C.	Gramme CaO
5	0,1350	35	0,1161	70	0,0781
10	0,1342	40	0,1119	80	0,0740
15	0,1320	50	0,0981	90	0,0696
20	0,1254	60	0,0879	100	0,0597
30	0,1219				

Ad. Jouve[1]) beobachtete im Carbidofen beim vorzeitigen Unterbrechen der Schmelze die Bildung von krystallisirtem Kalk.

Ueber die Chemie des Chlorkalkes erschien eine gröfsere Arbeit von Hugo Ditz[2]). Der Verfasser glaubt, dafs bei der Chlorkalkbildung ein intermediäres Product der Formel $CaO.CaClOCl$ entsteht, welches mit Wasser in $Ca(OH)_2 + CaClOCl$ zerfällt und dadurch wieder Chlor aufnehmen kann. Er erklärt damit, dafs jeder völlig gesättigte Chlorkalk auf Zusatz von Wasser nochmals aufnahmsfähig für Chlor wird. Es gelang dem Verfasser auf diese Weise den Gehalt an bleichendem Chlor bis auf 48,74 Proc. zu steigern. Nach dem Berichte über seine Methode der Analyse bespricht der Verfasser die Reactionen bei der Zersetzung des Chlorkalkes durch Erhitzen.

Baryum. Durch Erhitzen von Baryumamalgam im Wasserstoffstrom auf beinahe 1400° bekam Guntz[3]) das Baryumhydrür BaH_2, eine graue geschmolzene Masse von der Dichte 4,21. Im Stickstoffstrom giebt das Hydrür bei Rothgluth Baryumnitrid, Ba_3N_2.

Eine grofse Zahl der in den Handbüchern angegebenen Methoden für die Darstellung von Baryumnitrit ist nach Kurt Arndt[4]) unbrauchbar. Zum Ziele führte nur die doppelte Umsetzung von Silbernitrit mit Chlorbaryum.

Familie II, Nebengruppe: Zn, Cd, Hg.

Zink. W. Kurilow's[5]) Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalihydroxyd auf Zinksalze haben dargethan, dafs zur Lösung eines Moleküls Zinkoxyd um so mehr Moleküle Alkali nöthig sind, je verdünnter dessen Lösung ist.

Auf die Umsetzung von Schwefelzink mit Jod zu Jodzink und Schwefel gründet Peter Knaps[6]) eine volumetrische Zinkbestimmungsmethode.

Nach Treadwell[7]) läfst sich Zink von Nickel und Kobalt durch Schwefelwasserstoff trennen, wenn man zur Lösung ein Alkalisulfat oder Chlorid und etwas Mineralsäure setzt.

[1]) Compt. rend. 132, 1117—1118; Bull. soc. chim. Paris (3) 25, 710—711. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 3—14, 25—31, 49—57 u. 105—111. — [3]) Compt. rend. 132, 963—966. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 341—358. — [5]) Bull. Acad. St. Pétersbourg 1901, S. 95—103. — [6]) Chem.-Ztg. 25, 539—540. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 104—107.

Cadmium. Durch Zersetzung von Cadmiumoxalat durch schwaches Erhitzen erhielt S. Tanatar[1]) ein grünes Pulver von der Dichte 8,2, welches er als Suboxyd betrachtet.

Zur quantitativen Bestimmung des Cadmiums empfehlen Edmund H. Miller und Rob. W. Page[2]) die elektrolytische Fällung aus der Cyanidlösung, sowie das Cadmiumammonphosphat zur Wägung.

Die Bildung von Cadmiumselenid und dessen Eigenschaften bespricht Fonzes-Diacon[3]).

Quecksilber. Alois Weiskopf[4]) bespricht Vorkommen und Gewinnung von Quecksilber.

Das unklare Bild der bisherigen Angaben über die Natur der Bleiamalgame suchten Henry Fay und Edw. North[5]) zu entwirren, indem sie die Schmelzcurve und die Mikrostructur der Bleiamalgame studirten. Sie kommen zu dem Schlusse, dafs in den Amalgamen eine in Blei lösliche und mit Blei isomorphe Verbindung Pb_2Hg vorhanden ist, was aber mit Versuchen von Gressmann in Widerspruch steht.

O. Šulc[6]) untersuchte die Löslichkeit der Quecksilberhaloide, besonders des Jodquecksilbers in organischen Lösungsmitteln.

D. Dobrosserdow[7]) beschreibt die Umwandlung von rothem Quecksilberjodid in das gelbe durch starke Abkühlung und discutirt die früheren Arbeiten über die Modificationen des Jodides. Der Verfasser beschäftigte sich auch[8]) mit einigen Doppelsalzen des Quecksilberjodides. Er stellte unter Anderen eines mit Manganjodid von der Formel $MnJ_2 . 2 HgJ_2 + 6 H_2O$ und eines mit Lithiumjodid, $2 LiJ . HgJ_2 + 9 H_2O$, dar und sucht alle diese Doppelsalze in zwei Typen zu fassen[9]). Die eine Reihe, welche er aufstellt, hat die Zusammensetzung $M^IJ . HgJ_2$, der zweite, beständigere Typus ist $2 M^IJ . HgJ_2$.

Mit den Doppelverbindungen des Quecksilberjodides und Jodkaliums befafst sich eine Arbeit von W. Pawlow[10]).

H. Pélabon[11]) studirte das Gleichgewichtsverhältnifs bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Quecksilbersulfid und fand, dafs das Verhältnifs von Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff im Gleichgewichtszustand vom Druck unabhängig ist. Denselben Gleichgewichtszustand erreicht man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Quecksilber.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 432—436. — [2]) Ibid. 28, 233—241. — [3]) Compt. rend. 131, 895—897. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 429—437. — [5]) Amer. Chem. Journ. 25, 216—231. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 399—404. — [7]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 384—387. — [8]) Ibid. 32, 742—744 u. 774—779 u. 33, 303—310. — [9]) Ibid. 33, 387—392. — [10]) Ibid. 32, 732—741. — [11]) Bull. soc. chim. Paris (3) 25, 777—785.

Ein einfaches Verfahren zur Darstellung gröfserer Mengen von Mercuronitrit stammt von P. C. Ray [1]), welcher zeigt, dafs bei Einwirkung von Jodäthyl auf das Nitrit gleichzeitig Aethylnitrit und Nitroäthan gebildet werden.

Von A. Rosenheim und K. Oppenheim [2]) wurden einige Alkalidoppelnitrite des Quecksilbers und Zinks dargestellt.

Hydroperoxyd reducirt nach A. Kolb [3]) in alkalischer Lösung Quecksilbersalze zu metallischem Quecksilber.

Eine neue Reihe von Dimercuriammoniumverbindungen behandelt eine Studie von P. C. Ray [4]).

A. Granger [5]) beschreibt ein Quecksilberantimonjodid $Hg_3Sb_4 . 2HgJ_2$.

Durch Eintragen von Marmorstückchen zuckerartiger Structur in Sublimatlösung entstehen nach N. Tarugi [6]) die Oxychloride $HgCl_2 . 2HgO$, $HgCl_2 . HgO$ und $HgCl_2 + 3HgO$; letzteres ist ein gelber krystallisirter Körper.

A. Mailhe [7]) untersuchte die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf wässerige Lösungen einer Reihe von Schwermetallsalzen. Er beobachtete hierbei die Bildung basischer Quecksilberdoppelsalze. Am leichtesten reagiren die Chloride mit Quecksilberoxyd, während die Sauerstoffsalze nicht oder nur langsam gefällt werden.

Durch das Studium des quantitativen Verlaufes der Einwirkung von Oxalsäurelösung auf gelbes und rothes Quecksilberoxyd konnten J. Kaster und S. J. Stork [8]) die in verschiedenen Pharmakopöen angezweifelte Identität der zwei Oxyde nachweisen.

Robert Cohn [9]) benutzt Rhodankalium zur Titration von Quecksilberverbindungen und das Kaliumquecksilberrhodanid zur mafsanalytischen Bestimmung von Kupfer und Zink.

Zur Bestimmung des Quecksilbers im Harn wurde in diesem Jahre eine weitere Methode von Bruno Bardach [10]) ausgearbeitet, welche sich auf die Fällbarkeit des Quecksilbers durch Eiweifskörper gründet.

Familie III, Hauptgruppe: B, Al und seltene Erden.

Bor. Die Analyse des käuflichen amorphen Bors ergiebt nach N. A. Orlow [11]) bis 50 Proc. Verunreinigungen. Fittica [12]) ist wohl durch Verwendung eines solchen Handelsproductes bei seinen Experimenten, auf Grund deren er Bor für eine Silicium-

---

[1]) Liebig's Ann. 316, 250—256. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 171—174. — [3]) Chem.-Ztg. 25, 21. — [4]) Proc. Chem. Soc. 17, 96. — [5]) Bull. soc. chim. Paris (3) 25, 622. — [6]) Gazz. chim. ital. 31, II, 313—320. — [7]) Compt. rend. 132, 1273—1275 u. 132, 1560—1563; Bull. soc. chim. Paris (3) 25, 786—793. — [8]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 394—397. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3502—3508. — [10]) Centralbl. f. inn. Med. 22. 361—364; Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 534—537. — [11]) Chem.-Ztg. 25, 469. — [12]) Ibid. 25, 919—930 u. 25, 259, 978.

Sauerstoffverbindung erklärte, getäuscht worden. Diese Anschauung vertritt auch C. Councler [1]).

W. Ramsay und H. S. Hatfield [2]) gelang es durch Abkühlung des aus Bormagnesium mit Salzsäure erhaltenen Gasgemisches mittelst flüssiger Luft einen Borwasserstoff in fester Form abzuscheiden. Derselbe verflüchtigt sich leicht zu einem unangenehm riechenden Gas. Die elektrische Zerlegung des Gases führte auf die Formel B_3H_3. Die Verfasser schreiben der Verbindung die Constitution HB—BH zu und nehmen aufserdem noch

\ /
BH

die Existenz folgender Borwasserstoffe an: BH_3, B_2H_4, B_3H_5 und die ungesättigten HB=BH, H_2B—B=BH, BH .

/ \
B=B

Durch starke Erhitzung von Mischungen von Bor mit Metallen im elektrischen Ofen erhielten S. A. Tucker und H. R. Moody [3]) Boride des Zirkons, Chroms, Wolframs und Molybdäns, nicht aber solche des Kupfers und Wismuths.

Alfred Stock und M. Blix [4]) liefsen flüssiges Ammoniak auf Borsulfidsulfhydrat $B_2S_3 . H_2S$ [Darstellung desselben siehe Stock und Pappenberg [5])] einwirken und bekamen gelbe Krystalle der Verbindung $B_2S_3 . 6\,NH_3$, welche wahrscheinlich mit der von Moissan [6]) aus Borsulfid und Ammoniak erhaltenen Substanz identisch ist. Durch mehrstündiges Erhitzen in einem Strom von Wasserstoff oder Ammoniak wurde der Körper gespalten in Schwefelammon und Borimid $B_2(NH)_3$, ein weifses lockeres Pulver. Die Verfasser beschreiben das Borimid sowie dessen Chlorhydrat $B_2(NH)_3 . 3\,HCl$.

Mit einer Lösung von Schwefel in flüssigem Ammoniak, dem Sulfammonium Moissan's [7]), giebt das Borimid eine dunkelblaue Flüssigkeit. Das Borimid hat besonderes Interesse als das erste unzweifelhafte unorganische Imidderivat eines Metalloids.

Stark abgekühlter Arsenwasserstoff vereinigt sich nach A. Stock [8]) mit Borbromid zur Verbindung $BBr_3 . AsH_3$, einem weifsen krystallisirbaren, aber unbeständigen Körper. An der Luft entzündet sich derselbe, wobei Borsäure, Bromwasserstoff, Arsen und Arsentribromid entstehen.

Während auf Borchlorid Schwefelwasserstoff fast gar nicht einwirkt, gelang es A. Stock und Otto Pappenberg [9]) leicht, das Borbromid damit in Reaction zu bringen. Aus einer Schwefel-

[1]) Chem.-Ztg. 25, 977—978. — [2]) Proc. Chem. Soc. 17, 152—154. — [3]) Ibid. 17, 129—130. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3039—3047. — [5]) Ibid. 34, 399. — [6]) Compt. rend. 115, 207. — [7]) Ibid. 132, 510. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 949—956. — [9]) Ibid. 34, 399—403.

kohlenstofflösung des Bromids erhielten sie mit Schwefelwasserstoff Nadeln der Sulfometaborsäure $B_2S_3 . H_2S$, welche von Wasser heftig zersetzt wird.

Nach F. W. Skirrow[1]) enthält der Dampf einer siedenden Borsäurelösung wahrscheinlich Moleküle der Orthoborsäure H_3BO_3.

S. Tanatar[2]) hält entgegen der Behauptung E. J. Constam's und J. Cora Benett's[3]) die Annahme fest, dafs bei der Elektrolyse concentrirter Lösungen der Orthoborate Perborate gebildet werden.

Ueber die Doppelverbindungen des Borbromides mit Phosphorhaloiden berichtet Tarible[4]). Er beschreibt die Verbindungen $PCl_3 . 2BBr_3$, $PCl_5 . 2BBr_3$ und $P_2J_4 . 2BBr_3$ als krystallisirende in Schwefelkohlenstoff unverändert lösliche Körper, welche von Wasser energisch zersetzt werden unter Bildung der betreffenden Säuren.

L. Ouvrard[5]) hat die Darstellung von Boraten fortgesetzt. Er erhielt Magnesiumborat $B_2O_3 . 3MgO$, beständige Nadeln; Calciumborat $B_2O_3 . 3CaO$, durch Wasser zersetzlich, Strontiumborat $B_2O_3 . 3SrO$, gezähnte Krystalle, Baryumborat $B_2O_3 . 3BaO$, farnartige Blätter. Ersetzt man das Magnesiumoxyd beim Schmelzen durch Chlorid, so entsteht Boracit.

Um die Borsäure direct gewichtsanalytisch zu bestimmen, laugen A. Partheil und J. A. Rose[6]) die Borsäure mittelst Aether in einem besonderen Apparate aus und verdunsten die ätherische Lösung im Vacuum, wobei alle Borsäure zurückbleibt.

E. Zschimmer[7]) macht Angaben über Methoden zur Analyse der italienischen rohen Borsäure.

Aluminium. Berthelot[8]) bestimmte die Verbrennungswärme des Aluminiums zu 380,2 Cal.

C. Formenti und M. Levi[9]) halten nach ihren ausgedehnten Untersuchungen das Aluminium für eines der besten metallischen Reductionsmittel, betonen aber, dafs das Reductionsproduct sehr häufig durch Aluminium verunreinigt ist.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte der Aluminiummagnesiumlegirungen ergab Boudouard[10]) eine Curve mit zwei Maxima (455 und 462°) und drei Minima (356, 432 und 445°). Aus der Schmelzcurve schliefst der Verfasser auf die Existenz der Verbindungen $AlMg_2$ und $AlMg$. Die Sprödigkeit der Legirungen

---

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 84—90. — 2) Zeitschrift f. anorg. Chem. 26, 345—646 u. 26, 451. — 3) Ibid. 25, 265. — 4) Compt. rend. 132, 83—85 u. 204—207. — 5) Ibid. 132, 257—259; siehe dieses Jahrb. 10, 68. — 6) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3611—3612. — 7) Chem.-Ztg. 25, 44—45 u. 67—68. — 8) Ann. chim. phys. (7) 22, 479—482. — 9) Boll. Chim. Farm. 40, 689—696. — 10) Compt. rend. 132, 1325—1327.

nimmt mit wachsendem Magnesiumgehalt bis zu 50 Proc. zu, dann wieder ab.

S. Auchmuty Tucker und H. R. Moody[1]) geben an, dafs man Thonerde durch Erhitzen mit Kalk und Kohle oder mit Calciumcarbid im elektrischen Ofen zu Aluminium reduciren kann.

Durch Zusammenschmelzen von Aluminium mit verschiedenen Metallen erhielt O. Brunck[2]) folgende krystallisirte Legirungen: Cu_4Al_3, $FeAl_3$, $NiAl_3$, Co_3Al_{13}, Mn_2Al_7, Pt_3Al_{10}. Der Verfasser theilt von sämmtlichen Legirungen die Dichte und das Verhalten gegen Säuren mit.

Léon Guillet[3]) beschreibt die durch Einwirkung von Aluminium auf Kupferoxyd erhaltenen Legirungen Cu_3Al, $CuAl$ und $CuAl_2$.

Beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Antimon im Verhältnifs Al:Sb beobachtete Edm. von Aubel[4]) eine bedeutende Volumenvergröfserung. Die entstehende äufserst schwer schmelzbare Legirung hat eine viel kleinere Dichte, als die theoretisch berechnete.

Aus Molybdänsäure erhielt L. Guillet[5]) mittelst Aluminium die krystallisirten Legirungen $AlMo$, Al_3Mo und Al_7Mo. Bei der Behandlung von Molybdänaluminiumlegirungen mit Säuren bekam der Verfasser krystallisirte Rückstände, welche die Verbindungen Al_2Mo und $AlMo_4$ enthielten. Mit Wolframsäure[6]) erzielte der Verfasser auf gleiche Weise die Legirungen AlW_2, Al_4W und Al_3W.

W. A. Plotnikow[7]) beschreibt eine Verbindung $AlBr_3 . Br_4CS_2$ als Reactionsproduct von Brom mit Aluminiumbromid und Schwefelkohlenstoff, grünlichgelbe Krystalle, welche von Wasser unter Abspaltung von CS_2Br zersetzt werden. Bei Anwendung von weniger Brom bekam der Verfasser die Verbindung $2AlBr_3 . Br_4CS_2$.

E. Baud[8]) giebt folgende Producte der Vereinigung von trockenem Ammoniak mit trockenem Aluminiumchlorid an: $Al_2Cl_6 + 18NH_3$, $Al_2Cl_6 + 12NH_3$, $Al_2Cl_6 + 10NH_3$ und $Al_2Cl_6 + 2NH_3$. Mit Ausnahme der ersten sind diese Verbindungen bei Abschlufs von Feuchtigkeit beständig. Die thermischen Untersuchungen ergaben dem Verfasser, dafs die der Fixirung von 1 Mol. Ammoniak entsprechende Wärmemenge, sowie die Beständigkeit von der ammoniakärmsten zur ammoniakreichsten Verbindung abnimmt. Der Körper $Al_2Cl_6 + 18NH_3$ besteht nur unter 0°.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 970—971. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2733—2735. — [3]) Compt. rend. 133, 684—686. — [4]) Ibid. 132, 1266—1267. — [5]) Ibid. 132, 1322—1325 u. 133, 291—293. — [6]) Ibid. 132, 1112—1115. — [7]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 91—95 u. 429—432. — [8]) Compt. rend. 132, 134—136, 553—556 u. 690—692.

Seltene Erdmetalle. Dieses Gebiet der anorganischen Chemie ist auch heuer wieder mit grofsem Eifer studirt worden.

Zur Darstellung der Erdmetalle modificirte Camille Matignon[1]) das Verfahren von Maquenne[2]) (Glühen der Oxyde mit Magnesium im Rohr). Er erhielt Neodym, Praseodym und Samarium als Metallpulver, welche langsam auf kaltes Wasser einwirken. Der Verfasser berichtet auch über die Bildung von Nitriden des Thorium, Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym und Samarium nach dem Maquenne'schen Verfahren, sowie über die Existenz der Hydrüre von Neodym, Praseodym und Samarium.

G. und E. Urbain[3]) verarbeiteten Gadolinit auf die darin enthaltenen Erden. Sie krystallisirten die Aethylsulfate fractionirt, schmolzen die Nitrate des aus Yttrium, Erbium, Ytterbium und Thor bestehenden Gemisches und trennten die Fractionen weiter nach Wyrouboff und Verneuil. Die Thorerde war radioactiv, das Atomgewicht des Ytterbiums wurde zu 172,6, das des Yttriums zu 88,6 ermittelt.

Die krystallographischen Eigenschaften verschiedener Salze und Doppelsalze der seltenen Erden beschreiben G. Wyrouboff[4]) und E. H. Kraus[5]).

Nach den Beobachtungen von E. Baur und Rob. Marc[6]) haben Yttrium, Gadolinium und Lanthan in völlig reinem Zustande kein discontinuirliches Luminiscenzspectrum. Die von Muthmann und Baur[7]) mitgetheilten Spectren dieser Erden rührten von kleinen Mengen Erbium, Neodym und Praseodym her. Gemische dieser Erden mit der 100fachen Menge Kalk zeigten dieselben Linien im Kathodoluminiscenzspectrum, welche dem Lanthan, Yttrium und Gadolinium zugeschrieben wurden.

Die von Crookes[8]) für die Zerlegbarkeit des Yttriums und Gadoliniums angeführten Gründe konnten die Verfasser entkräften, indem sie zeigten, dafs in neodym- und erbiumhaltigem Calcium- oder Yttriumsulfat bei einem gewissen Verhältnifs von Neodym und Erbium deren Spectren gleich stark auftreten, dafs aber bei Zunahme der einen der beiden Erden das Spectrum der anderen abnimmt.

Cer. Zur Entscheidung der Frage nach der elementaren Natur des Cers stellte G. P. Drossbach[9]) eine grofse Menge Ceroammonnitrat her und zerlegte dasselbe durch systematisches Umkrystallisiren in mehr als 200 Fractionen, konnte jedoch nicht das geringste Anzeichen für eine Trennung des Cers in Compo-

---

[1]) Compt. rend. **131**, 891—892. — [2]) Ibid. **121**, 1147. — [3]) Ibid. **132**, 136—138. — [4]) Bull. soc. franç. Minéral. **24**, 105—116. — [5]) Zeitschr. f. Kryst. **34**, 397—431. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2460—2466. — [7]) Ibid. **33**, 1748. — [8]) Journ. Chem. Soc. London **55**, 272. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3506—3508.

nenten wahrnehmen. Der Verfasser schlägt für die Trennung der Yttererden von den Cererden vor, die frisch gefällten Oxalate mit concentrirter Pottaschelösung aufzunehmen und die Lösung in heifses Wasser zu giefsen. Hierbei fallen die Carbonate der Cererden aus, die der Yttererden bleiben in Lösung.

Jean Sterba[1]) hat das Verfahren von Wyrouboff und Verneuil zur Darstellung von reinem Ceroxyd abgeändert. Er oxydirt eine Ceronitratlösung mit einem schwachen elektrischen Strome und zersetzt das entstandene Cerinitrat mit Hülfe des gleichen Stromes. Der ausfallende Niederschlag wird wiederholt gelöst und elektrolysirt, schliefslich mittelst Hydroperoxyd von Thor befreit.

Der Verfasser erhielt durch Zusammenschmelzen von Ceroxyd mit Chlornatrium, Borax oder Kaliumsulfat krystallisirtes Ceroxyd von den Dichten 7,314, 7,415 und 7,995; dasselbe ist gegen alle Säuren und Laugen beständig.

Thor. Rich. Jos. Mayer und R. Jacoby[2]) ergänzen ihre früheren Mittheilungen über die Doppelnitrate des vierwerthigen Cers und Thors. Sie beschreiben ein Mono-, Di- und Trikaliumthornitrat, ein Natriumthornitrat, Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumthornitrat. Mit zweiwerthigen Metallen wurden Doppelsalze vom Typus $R^{II}Th(NO_3)_6 + 8H_2O$ erhalten und zwar mit Mg, Zn, Ni, Co und Mn. Die Lösungen von Thor- wie Cernitrat sind weitgehend hydrolytisch gespalten.

Das Thoriumhydrür hat nach C. Matignon und Deléphine[3]) die Zusammensetzung ThH_4 und wird an der Luft leicht zersetzt. Dem Thornitrid geben die Verfasser die Formel Th_3N_4 und drücken dessen Zersetzung durch Wasser folgendermafsen aus:

$$Th_3N_4 + 6H_2O = 3ThO_2 + 4NH_3.$$

Henry P. Stevens[4]) studirte die Thorsauerstoffverbindungen. Er schreibt der Metathorsäure die gleiche Zusammensetzung wie der gewöhnlichen Thorerde zu und erklärt ihr Verhältnifs zum Thorhydroxyd als das gleiche wie das der Metazinnsäure zur Zinnsäure.

Durch Glühen von reinem Thoroxalat entsteht Metathoroxyd. Dieses giebt beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffgas Metathoroxychlorid, einen weifsen in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit löslichen Körper. Wurde Metathoroxyd längere Zeit stark geglüht, so verhielt es sich gegen Salzsäure indifferent.

Die Metathorsäure hält ähnlich der Kieselsäure mit grofser Hartnäckigkeit Wasser zurück.

---

[1]) Compt. rend. 133, 221—223 u. 294—295. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 359—389. — [3]) Compt. rend. 132, 36—38. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 41—52.

Das Metathoroxydchlorid zeigt in wässeriger Lösung gegen Reagentien ein ähnliches Verhalten wie Metazinnchlorid. Eine solche Lösung enthält keine Chlorionen, denn sie giebt mit Silbernitrat keinen Niederschlag.

Eine vergleichende Untersuchung der Hyperoxyde des Zirkons, Cers und Thors hinsichtlich ihrer Beständigkeit ergab L. Pissarshewski[1]) wieder eine Bestätigung der Regel, dafs die Beständigkeit der höchsten Sauerstoffverbindungen bei Elementen einer und derselben Gruppe des periodischen Systems mit dem Atomgewicht zunimmt. Das Zirkontrioxyd (Zr = 90,7) verliert schon beim Stehen an kohlensäurefreier Luft Sauerstoff und zerfällt bei 75° vollkommen. Aus der Zersetzung mit Schwefelsäure berechnete der Verfasser die Bildungswärme des Zirkontrioxydhydrates aus dem Oxydhydrat und Sauerstoff zu — 21,786 Cal.

Das Certrioxyd (Ce = 140) ist schon luftbeständiger und seine Bildungswärme fand der Verfasser zu — 20,392 Cal.

Das aus Thorheptoxyd (Th = 232,5; Einwirkungsproduct von Hydroperoxyd und Ammoniak auf Thorsulfat) entstehende Trioxyd des Thors verliert beim Erhitzen auf 100° erst einen Theil seines activen Sauerstoffes und besitzt eine Bildungswärme von — 14,290 Cal.

Die beim Studium des Ammonthoroxalates gewonnenen Erfahrungen wandte B. Brauner[2]) auf die Fractionirung der im Handel befindlichen Thorpräparate an. Er erhielt Fractionen, die ihm ein Atomgewicht von 231,9 bis 233,5 ergaben.

G. P. Drossbach[3]) analysirte zwei Handelsthornitrate, welche sehr ungleichen Leuchteffect gaben, kann aber aus den gefundenen Verunreinigungen keine Schlüsse auf die Ursache des verschiedenen Glühvermögens ziehen. Er spricht die Vermuthung aus, dafs Glieder der Yttergruppe, welche sehr schwer von Thor zu trennen sind, die Schuld an der Herabsetzung der Leuchtkraft tragen. Der Verfasser knüpft daran eine kurze Bemerkung über die Trennungsmethoden der seltenen Erden, besonders des Thors und schreibt die Beobachtung Brauner's über die Zerlegbarkeit des Thors einem Ytterbiumgehalt des von letzterem gebrauchten Präparates zu.

Charles Baskerville[4]) hat aus Thormaterial nach Abscheidung des Thors mittelst schwefeliger Säure oder Citronensäure in den Laugen einen neuen Körper gefunden, den er nach seinen vorläufigen Versuchen für ein neues Element hält und mit dem Namen Carolinium belegt. Die Substanz ist radioactiv und zeichnet sich durch hohes Aequivalentgewicht und hohe Dichte aus. Der Verfasser hält die bisherigen Angaben über das Atom-

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 609—627. — [2]) Proc. Chem. Soc. **17**, 67. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. **14**, 655—658. — [4]) Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 761—774.

gewicht des Thoriums für zu hoch, da die verwendeten Thorpräparate durch die neue Erde verunreinigt gewesen seien.

Lanthan, Neodym und Praseodym. B. Brauner und F. Pavlíček[1]) führten Atomgewichtsbestimmungen an Lanthanmaterial aus, welches durch Umkrystallisiren der Ammondoppelnitrate, Schmelzen mit $KNa(NO_3)_2$ und Fractioniren mit Kalilauge gereinigt war. Sie constatirten, dafs man nach der gewöhnlichen Sulfatmethode stets ein Product bekommt, welches das Wyrouboff'sche saure Sulfat enthält. Dies bleibt selbst bei 500° noch unzersetzt und ist die Ursache, dafs alle nach der Sulfatmethode ausgeführten Aequivalentgewichtsbestimmungen der seltenen Erden mit einem Fehler bis 0,8 einer Einheit behaftet sind. Die Verfasser bestimmten die Menge des sauren Sulfates durch Titration und erhielten nach Anbringung der sich daraus ergebenden Correctur für verschiedene Fractionen die folgenden Atomgewichte des Lanthans: 138,78 — 138,8 — 138,88 — 138,97 — 138,98 — 139,07 — 139,1 — 139,25.

Die Verfasser sind der Meinung, dafs das heutige Lanthan ein Complex von zwei Erdmetallen ist.

Für das Atomgewicht des Praseodyms erhielt Brauner[2]) bei Bestimmungen nach vier verschiedenen Methoden die Werthe: a) 140,95; b) 140,95; c) 140,78; d) 140,93. Der Werth c, nach der Sulfatmethode erhalten, ist mit demselben Fehler behaftet wie die Lanthanbestimmungen. Die Eliminirung dieses Fehlers durch Titration mit Kalilauge ergab den Werth d = 140,93. Das Mittel der brauchbaren Bestimmungen ist 140,94.

Verfasser bestimmte das Molekulargewicht des wasserfreien Chlorides nach der ebullioskopischen Methode in absolutem Alkohol zu 247,4 entsprechend $PrCl_3$.

Ueber das schwarze Praseodymsuperoxyd macht der Verfasser folgende Angaben[3]): Dichte = 5,978, Molekularvolumen des Tetroxydes = 57,9 (das des Trioxydes ist 46,7), woraus sich für das Volumen des vierten Sauerstoffatoms die ungewöhnlich hohe Zahl 11,2 ergiebt. Das reine Tetroxyd giebt keine Wasserstoffsuperoxydreaction. — Bei Gegenwart von Natrium- oder Hydroperoxyd soll eine Praseodymlösung mit Alkali ein Hydrat des Pentoxydes Pr_2O_5 geben.

Carl v. Scheele[4]) bezweifelt die Richtigkeit der Bettendorf'schen Zerlegung des Praseodyms, da Bettendorf kein neodymfreies Material dargestellt hat, in dessen Spectrum das Verhältnifs der Absorptionsbanden in Gelb und Blau ein anderes ist als in den bis jetzt bekannten Praseodympräparaten.

---

[1]) Proc. Chem. Soc. 17, 63—64. — [2]) Ibid. 17, 65. — [3]) Ibid. 17, 66. — [4]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 27, 53—57.

Das Atomgewicht des Neodyms ist nach Brauner's[1]) Bestimmung mittelst der verbesserten Sulfatmethode 143,8. Analog dem Praseodym soll auch Neodym ein wenn auch höchst unbeständiges Tetroxyd und Verbindungen des Typus Nd_2O_5 bilden.

Sowohl Neodym wie Praseodym sind nach Ansicht des Verfassers im periodischen System kaum unterzubringen.

Camille Matignon[2]) beschreibt das Neodymchlorid $NdCl_3 + 6H_2O$, rosafarbene, monokline, zerfliefsliche Krystalle. Die Lösungswärme desselben in Wasser beträgt 7,60 Cal. Die concentrirte Lösung nimmt in der Wärme Erdoxalate auf und giebt beim Erkalten Krystallausscheidung von Oxalochloriden. Das wasserfreie Salz ist ein rosafarbenes, sehr hygroskopisches Pulver.

Samarium und Gadolinium. Durch Zusammenschmelzen von Samariumoxyd mit Kohle im elektrischen Ofen erhielt H. Moissan[3]) das Carbid SaC_2 in gelben durchsichtigen Krystallen von der Dichte 5,86.

Demarçay[4]) hat aus Samariummaterial ein neues Element isolirt, dessen Existenz schon von Crookes und Lecoq de Boisbaudran vermuthet wurde. Verfasser giebt die spectroskopischen Daten der neuen Erde an. Die stärksten Linien seines Luminescenzspectrums sind $\lambda = 609, 593, 576$, was freilich nichts beweist (vgl. Baur und Marc). Das Atomgewicht des Elementes, für das der Name Europium vorgeschlagen wurde, soll 151 sein.

Das Absorptionsspectrum des Samariums wurde zwar schon von Exner gemessen, jedoch an wenig reinem Material. Demarçay[5]) theilt die wichtigsten Linien des Samariumspectrums von λ 3568,2 bis 4523,8 mit.

Familie III, Nebengruppe: Ga, In, Tl.

Ueber Gallium brachte dieses Jahr keine Arbeit.

Zur Befestigung der Stellung des Indiums in der Reihe der Elemente trägt eine Studie von C. Chabrié und E. Rengade[6]) bei. Die Verfasser berichten über den Cäsiumindiumalaun $CsIn(SO_4)_2 + 12H_2O$ sowie den Rubidiumindiumalaun $RbIn(SO_4)_2 + 12H_2O$, beide octaëdrisch. Ferner stellten sie das Acetylacetonindium dar; dasselbe ist nicht unzersetzt flüchtig; die kryoskopische Untersuchung führte zur Formel $[(CH_3CO):CH]_3In$.

Carl Renz[7]) theilt einige Reactionen des Indiums mit. Danach läfst sich Indium durch organische Basen quantitativ als Hydroxyd abscheiden. Letzteres bildet mit Metallen Salze der

[1]) Proc. Chem. Soc. 17, 67. — [2]) Compt. rend. 133, 289—291. — [3]) Ibid. 131, 924—926. — [4]) Ibid. 132, 1484—1486. — [5]) Ibid. 131, 995—998. — [6]) Ibid. 131, 1300—1303 u. 132, 472—475. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2763—2765.

Formel InO_2R^I. Mit Molybdänsäure, Wolframsäure und Uransäure bildet Indium unlösliche Verbindungen.

Thallium. V. Thomas[1]) beschreibt das Thalliumchlorobromid $Tl_3Cl_2Br_4$, gelbe rhombische Prismen, die durch heifses Wasser schnell zersetzt werden. Die Entstehung der Verbindung durch Einwirkung von Brom auf Thallochlorid bei Gegenwart von Wasser erklärt der Verfasser durch Annahme von zersetzlichen Zwischenproducten. In einer weiteren Arbeit[2]) über die Chlorobromide vom Typus Tl_4X_6 ($X = Cl$ u. Br) tritt Verfasser den Ausführungen Cushman's[3]) über die Existenz zweier isomerer Chlorobromide $Tl_4Br_3Cl_3$ entgegen.

Hugh Marshall[4]) beschäftigte sich mit dem Studium der Thalliumsulfate. Vom selben Verfasser stammt auch[5]) eine neue volumetrische Bestimmungsmethode des Thalliums, welche auf der Oxydation der Thallosalze mit Alkalibromat beruht.

Familie IV, Hauptgruppe: C, Si, Ti, Zr.

Kohlenstoff. Alb. Ludwig[6]) beobachtete eine Bildung von Diamant aus amorpher Kohle bei elektrischer Erhitzung unter starkem Druck. Die Kohle schmilzt dabei, wird elektrisch nichtleitend und erstarrt zu erbsengrofsen Kugeln von den Eigenschaften des Diamants.

Unter Benutzung eines schon von Degener[7]) verwandten Princips hat J. König[8]) ein Verfahren ausgearbeitet, sämmtlichen Kohlenstoff der organischen Verbindungen in Wässern, nach Entfernung der fertig gebildeten Kohlensäure als CO_2 gewichtsanalytisch zu bestimmen.

A. Lange[9]) untersuchte die im Handel befindliche Kohlensäure auf ihren Luftgehalt. Er giebt an: Um den Luftgehalt einer aus einer Flasche entnommenen Gasmenge zu ermitteln, führe man je eine Untersuchung der im Gasraum der Bombe vor und nach der Entnahme befindlichen Kohlensäure aus und ziehe das arithmetische Mittel aus beiden Werthen.

Kohlensäure wird nach den Versuchen von J. N. Collie[10]) durch den elektrischen Funken zerlegt in Sauerstoff und Kohlenoxyd, welch letzteres Gas auch bei längerer Einwirkung der elektrischen Entladung nicht verändert wird.

W. Hempel[11]) bringt ausführliche Mittheilungen über Dar-

[1]) Compt. rend. 131, 892—895 u. 132, 1487—1489. — [2]) Ibid. 133, 735—737. — [3]) Amer. Chem. Journ. 24, 222. (Siehe dieses Jahrb. 10, 76.) — [4]) Proc. Roy. Soc. 22, 596—597. — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 19, 994—995. — [6]) Chem.-Ztg. 25, 979—980. — [7]) Zeitschr. f. Rübenz.-Ind 1882, S. 59. — [8]) Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genufsm. 3, 193—201. — [9]) Chem. Ind. 23, 530. — [10]) Proc. Chem. Soc. 17, 168—169 u. Journ. Chem. Soc. London 79, 1063—1069. — [11]) Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 865—868.

stellung und Eigenschaften des Kohlenoxysulfides und macht Angaben über die Verbrennungswärme des Gases, sowie über dessen quantitative Bestimmung durch Verbrennung und Absorption der gebildeten schwefligen Säure resp. Kohlensäure.

Eine zweckmäfsige Vorrichtung zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen, bei welcher die bei der Auflösung des Materials auftretenden Kohlenwasserstoffe unter Mitwirkung einer glühenden Platinspirale verbrannt werden, stammt von Schmitz [1]).

Cyan. Frank B. Gatehouse [2]) giebt eine Vorschrift für die Titration von Cyaniden neben Chloriden mittelst Silbernitrat. Die von J. W. Mellor [3]) benutzte Methode zur Bestimmung von Cyanid und Cyanat neben einander basirt auf der Zersetzung der Cyansäure mit Salpetersäure nach der Gleichung:

$$AgOCN + 2HNO_3 + H_2O = AgNO_3 + NH_4NO_3 + CO_2.$$

Silicium. Norman Lockyer [4]) verglich die verschiedenen Spectren des Siliciums (Funken- und Bogenspectrum, sowie das Spectrum im Vacuum-Rohr), wobei er constatirte, dafs jedes einzelne Spectrum durch das starke Hervortreten bestimmter Linien ausgezeichnet ist. Diese, wie der Verfasser schliefst, mit den Temperaturunterschieden der Spectren zusammenhängende Erscheinung läfst sich auch in den Spectren gewisser Fixsterne wahrnehmen.

Das erste Anhydrid der Orthokieselsäure, die Metakieselsäure H_2SiO_3, wurde von V. C. Butzureanu [5]) durch Behandlung von gelatinöser Kieselsäure mit 90 proc. Alkohol als weifses, sehr leichtes Pulver erhalten.

Titan. A. Rosenheim und R. Cohn [6]) haben das Titanrhodanid $Ti(C_3N_3S_3H_2)_4$ gewonnen, schwarze Nadeln, welche beim Kochen mit Wasser, Alkohol und Aether unter Abscheidung von Titansäure zersetzt werden. Die Verbindung giebt mit Ferrisalzen keine Rhodanreaction. Aufserdem stellten die Verfasser dar das Titanoxyrhodanid $TiO(SCN)_2 + 2H_2O$, ferner ein Kalium- und Pyridindoppelsalz des letzteren: $K_2TiO(SCN)_4 . H_2O$ resp. $(C_5H_5N)_2 . H_2TiO(SCN)_4$. Diese Körper geben die typische Rhodanreaction.

Eine Arbeit von A. Rosenheim und O. Schütte [7]) behandelt Doppelverbindungen des Titans und zwar werden beschrieben solche der Titanchloridchlorwasserstoffsäure H_2TiCl_6 mit Ammon, Pyridin, Chinolin und Anilin, der Titanbromidbromwasserstoffsäure H_2TiBr_6, des Titanrhodanids, des Titansulfats $TiOSO_4 + 5H_2O$ mit Kalium- und Ammoniumsulfat, des Titanoxalats $TiO:C_2O_4$ mit Ammonium-Kalium- und Baryumoxalat, schliefslich des Tartrats $Ti(C_4H_4O_6)_2 + 4H_2O$ mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumtartrat.

[1]) Chem.-Ztg. 25, 684—685. — [2]) Chem. News 84, 197. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 17—21. — [4]) Proc. Roy. Soc. London 67, 403—409. — [5]) Ann. scientif. de l'université de Jassy I, S. 319—320. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 167—170. — [7]) Ibid. 24, 238—257.

J. Brakes[1]) hat für die von Ch. Baskerville[2]) angegebene Methode zur Bestimmung des Titans in Eisenerzen auf colorimetrischem Wege verbesserte Vorschriften mitgetheilt.

Zirkon. Vom Zirkonperoxyd ZrO_3 ausgehend hat L. Pissarjewsky[3]) das Natrium- und Kaliumsalz der Ueberzirkonsäure dargestellt und giebt diesen Verbindungen, für welche Cer und Thor keine Analoga bieten, die Formeln:

$$Na_4Zr_2O_{11} + 9\,H_2O \text{ und } K_4Zr_2O_{11} + 9\,H_2O.$$

Aus einem Euxenit von Brevig gewannen K. A. Hofmann und W. Prandtl[4]) eine dem Zirkonoxyd ähnliche Erde. Das neue, Euxenerde genannte Oxyd wird zum Unterschied von den Cer- und Yttererden aus schwach mineralsaurer Lösung durch Oxalsäure nicht gefällt und unterscheidet sich vom Zirkonoxyd durch seine Unlöslichkeit in überschüssigem Ammoncarbonat. Das Atomgewicht des als vierwerthig angenommenen Elementes wird zu 177,6 bis 177,9 angegeben. Das Mineral Euxenit soll nur etwa 1 Proc. dieser Erde enthalten.

Familie IV, Nebengruppe: Ge, Sn, Pb.

Zur Kenntnifs des Germaniums ist im vergangenen Jahre kein Beitrag gesteuert worden.

Zinn. Nach Beobachtungen von E. Cohen[5]) ist sowohl in Blockform gegossenes, als auch gewalztes weifses Zinn der Umwandlung in graues Zinn (Zinnpest) unterworfen und wird diese Umwandlung durch die Anwesenheit von Pinksalz befördert.

Die Bestimmungen des elektrischen Leitvermögens von Zinnchlorürsalzsäurelösungen mit und ohne Zusatz von Kaliumchlorid resp. Kaliumjodid haben S. W. Young[6]) gezeigt, dafs sich Salzsäure und noch mehr Chlor- und Jodkalium mit Stannochlorür associiren.

Die Studien über die Oxydation des Zinnchlorürs durch freien Sauerstoff führten den Verfasser[7]) zu der Feststellung, dafs die Anwesenheit von Salzsäure die Sauerstoffaufnahme beschleunigt. Ferner stellte sich heraus, dafs die Reaction zwischen Zinnchlorür-Lösung und Sauerstoff äufserst empfindlich gegen den Einflufs katalytischer Agentien ist. Verfasser prüfte eine Reihe von Substanzen auf ihre Einwirkung auf den Reactionsverlauf und führt solche Körper an, welche die Reaction beschleunigen, und solche, die sie verzögern. Eine Entscheidung über den Reactionsmecha-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 23. — [2]) Ibid. **19**, 419. — [3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 609—627. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1064—1069. — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **35**, 588—597 u. **36**, 513—516. Siehe auch dieses Jahrb. **10**, 81. — [6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 21—36. — [7]) Ibid. **23**, 119—147.

nismus suchte der Verfasser durch die Messung der Hydrolyse zu treffen, d. h. der Bildung von Zinnsäure $Sn(OH)_4$ aus Zinnchlorid.

Durch Bestimmung der Leitfähigkeit [1]) frisch oxydirter Stannochloridlösungen nach verschiedenen Zeiträumen konnte festgestellt werden, dafs die Reaction zwischen Stannochlorid und Sauerstoff nach der Gleichung $SnCl_2 + 2HCl + O = SnCl_4 + H_2O$ verläuft und das gebildete Stannichlorid dann langsam secundär hydrolysirt wird.

G. Jörgensen [2]) untersuchte die Zusammensetzung der mit Schwefelwasserstoff in salzsauren Lösungen der Metazinnsäure erzeugten Niederschläge. Es entstehen zunächst schwefelarme Verbindungen, welche sehr langsam in das Stannisulfid übergeführt werden.

Die Auflösung von Stannosulfid in Kalilauge, welche oft langsam und unvollständig vor sich geht, tritt nach F. M. Perkin [3]) sofort ein auf Zusatz von Hydroperoxyd oder Natriumperoxyd. Der Verfasser hält den Ersatz von Schwefelammon durch Alkalilaugen zum Zweck der Trennung der Sulfide der Arsengruppe von denen der Kupfergruppe bei Anwesenheit von Stannosulfid nicht für empfehlenswerth.

H. Ost und W. Klapproth [4]) machen weitere Angaben über die Trennung von Zinn und Antimon durch Elektrolyse der Alkalisulfosalze [5]).

Zum qualitativen Nachweis des Zinns benutzt O. Schmatolla [6]) die blauweifse Flammenfärbung, welche mit stark salzsauren Zinnlösungen eintritt.

Blei. Die Frage, ob das von Bousingault beschriebene Bleisuboxyd Pb_2O wirklich existirt, hat S. Tanatar [7]) durch Darstellung dieses Körpers aus Bleioxalat und Bestimmung seiner Wärmetönung bei der Zersetzung mit Essigsäure im positiven Sinne entschieden. Es ist ein grauschwarzes Pulver von der Dichte 8,34, welches von Laugen und Säuren und bei geringer Erwärmung in Bleioxyd und Blei zerlegt wird.

K. Elbs und F. Fischer [8]) erhielten durch Elektrolyse starker Schwefelsäure zwischen Bleielektroden das Plumbisulfat $Pb(SO_4)_2$ als weifses in Alkalien lösliches Pulver. Bei Gegenwart von Alkalisulfaten ergiebt die Elektrolyse der Schwefelsäure Doppelsalze des Plumbisulfats. Auch im Accumulator kann nach den Untersuchungen der Verfasser bei zu hoher Ladestromdichte local Plumbisulfat entstehen.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 450—460. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 140—153. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 425—426. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 817—827. — [5]) Ibid. 13, 827. — [6]) Chem.-Ztg. 25, 468. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 304—307. — [8]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 343—347.

Von den Sulfohaloiden des Bleies läfst sich nach V. Lenker[1]) sowohl das Chlorosulfid $PbS.PbCl_2$ wie das Bromosulfid $PbS.PbBr_2$ leicht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Bleichlorid bezw. Bromid in Chlor- bezw. Bromwasserstoff darstellen. Bleijodosulfid bildet sich schwieriger aus Jodblei bei Gegenwart von Jodkalium; es hat die Zusammensetzung $PbS.4PbJ_2$. Ein Bleifluorsulfid wurde noch nicht dargestellt.

K. A. Hofmann und E. Strauss[2]) berichten über das Vorkommen und die Gewinnung von radioactivem Blei in den Urannitratmutterlaugen der Pechblende und der Bröggeritverarbeitung. Aus denselben wurde das Radioblei über Sulfat und Sulfid in Form des Chlorides gewonnen und durch Umkrystallisiren von dem gewöhnlichen Bleichlorid getrennt. Das Radiobleichlorid bleibt hierbei in Lösung. Das daraus gewonnene Sulfat wirkte auf die photographische Platte sehr stark ein, langsam dagegen auf das Elektroskop. Die Activität besteht in der Aussendung von Becquerelstrahlen und ist nicht auf die Beimengung von Radium, Polonium oder Actinium zurückzuführen. In chemischer Hinsicht unterscheidet sich das Radioblei von seinen Verwandten vornehmlich durch die Löslichkeit seines Chlorides in Chlornatriumlösung, sowie die Beständigkeit des Chromats gegen verdünnte Schwefelsäure. Die Analyse des Sulfats ergab 35,83 Proc. SO_4, woraus sich bei Annahme der Zweiwerthigkeit das Atomgewicht des neuen Elementes zu 171,96 berechnet.

Ivar Moltke-Hansen[3]) macht neue Mittheilungen über die Bedingungen bei der elektrolytischen Trennung von Blei und Mangan.

Familie V, Hauptgruppe: N, P, As, Sb, Bi.

Die Chemie dieser Gruppe von Elementen wurde auch heuer wieder mehr als irgend eine andere studirt.

Stickstoff. Für das Atomgewicht des Stickstoffs findet A. Scott[4]) durch Bestimmung des Aequivalentgewichtes von Ammoniumbromid zu 97,996 bis höchstens 98,003 den Werth 14,010 (O = 16), welcher um 2 Hundertstel niederer ist, als die bis jetzt geltende Zahl 14,032. Nach Stas beträgt obiges Aequivalent 98,032.

Fittica[5]) will die Zerlegung von Arsen in Stickstoff und Antimon beobachtet haben. C. Arnold und F. Murach[6]), welche Fittica's Versuche wiederholt haben, constatirten, dafs Letzterer

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 680—682. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 8—11, 907—913 u. 3033—3039. — [3]) Chem.-Ztg. 25, 393—394. — [4]) Proc. Chem. Soc. 16, 204—205 u. Journ. Chem. Soc. London 79, 147—155. — [5]) Chem.-Ztg. 25, 41. — [6]) Ibid. 25, 131.

durch die Verwendung stickstoffhaltigen Bors bei seinen Untersuchungen getäuscht wurde.

Alph. v. Engelen[1]) beschreibt die Fehlerquellen der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung.

Bei höherer Temperatur wird Ammoniak nach den Beobachtungen von G. Thomas Beilby und G. Gerald Henderson[2]) von den verschiedensten Metallen, auch Edelmetallen zersetzt. Es werden die Nitride des Kobalts, Nickels, Kupfers und Eisens beschrieben. Die Nitride der Edelmetalle konnten nicht isolirt werden; sie sind, wenn sie überhaupt entstehen, so zersetzbar, dafs sie gleich wieder zerfallen. Auf ihre vorübergehende Bildung wurde aber aus den Veränderungen geschlossen, welche die physikalischen Eigenschaften der Edelmetalle beim Erhitzen im Ammoniak erfahren.

Roberto Salvadori[3]) giebt einen Apparat an, mittelst dessen sich die Verbrennung von Stickstoff als Vorlesungsversuch zeigen läfst. Das Princip besteht in der schon von Berthelot[4]) nachgewiesenen Thatsache, dafs bei der Verbrennung von Wasserstoff oder Leuchtgas in einem Gemenge von Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff der Stickstoff zu Stickoxyden oxydirt wird.

Dem Studium des hypothetischen Ammoniums sind eine Reihe von Arbeiten gewidmet. Otto Ruff[5]) unterwarf eine Lösung von Jodammon in flüssigem Ammoniak bei sehr niederer Temperatur der Elektrolyse. Statt NH_4 im freien Zustande entsteht hierbei nur Ammoniak und Wasserstoff. Der gleiche Versuch mit einer Jodkaliumlösung in flüssigem Ammoniak ergab am negativen Pol Kaliumammonium $K—NH_3$. Der Verfasser stellt das Ammonium den leicht dissociirbaren Metallammoniakverbindungen als Wasserstoffammoniak $H.NH_3$ an die Seite.

In Ergänzung der Studien von Le Blanc und Landolt bestimmte Alfr. Coehn[6]) die Zersetzungsspannung von Ammonsalzen. Er fand den in völliger Analogie mit den Alkalimetallen stehenden Werth 1,24 Volt. Entgegen Landolt's Angaben stellte der Verfasser fest, dafs das Ammoniumamalgam thatsächlich auf Schwermetallsalze ein Reductionsvermögen äufsert.

Die Versuche von Henri Moissan[7]), das freie NH_4 durch Zersetzung von Calcium- und Lithiumammonium mittelst Chlorammon bei —80° zu erhalten, ergaben nur Ammoniak und Wasserstoffentwickelung. Das gleiche Resultat[8]) hatte die Einwirkung von flüssigem Schwefelwasserstoff auf die Metallammoniumverbindungen bei —70°.

Einen Aufschlufs darüber, ob der nicht dissociirte Theil des

---

[1]) Rev. intern. falsific. 14, 14—18. — [2]) Journ. Chem. Soc. London 79, 1245—1256. — [3]) Gazz. chim. ital. 30, II, 389—404. — [4]) Siehe dieses Jahrb. 10, 86. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2604—2607. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 430—435. — [7]) Compt. rend. 133, 715—717. — [8]) Ibid., 771—775.

Ammoniaks in wässeriger Lösung als NH_3 oder NH_4OH vorhanden ist, glaubt G. Bredig[1]) aus der anomalen elektrischen Absorption erhalten zu haben. Diese wurde höher befunden, als sich nach der Mischungsregel berechnen liefs. Das spricht für die Gegenwart der Hydroxylverbindung in der wässerigen Lösung.

E. Baur[2]) studirte die synthetische Bildung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff, welche stattfindet, wenn platinirte Platinelektroden von den räumlich getrennten Gasen umgeben und durch Divers'sche Flüssigkeit ($NH_3 + NH_4NO_3$) leitend verbunden sind. Versuche des Verfassers, Ammoniak bei directer Berührung der Gase und bei Gegenwart von platinirtem Platin darzustellen, verliefen erfolglos.

Die Abhängigkeit des Dampfdrucks einer wässerigen Ammoniaklösung von der Concentration derselben wird von E. P. Perman[3]) durch die Beziehung ausgedrückt:

$$p.(100-c) = ac + bc^2$$

(c = Concentration der Lösung, a und b = Constanten).

Die Angaben Frenzel's[4]), dafs die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks mit der Reinheit abnimmt, wird von H. Moissan[5]) bestätigt. Der Verfasser giebt an, dafs die Löslichkeit der Halogenammonverbindungen in flüssigem Ammoniak vom leichtlöslichen Jodid zum unlöslichen Fluorid abnimmt.

Nach den Angaben von U. Antony und G. Magri[6]) soll die Braunfärbung, die das Schwefelammon bei Gegenwart eines Nickelsalzes annimmt, hauptsächlich von der Bildung eines Nickeltetrasulfides herrühren.

In Fortsetzung ihrer Studien über die Nitrohydroxylaminsäure[7]) fanden Angelo Angeli und F. Angelico[8]), dafs man diese Säure nach sechs verschiedenen Arten spalten kann und zwar nach den Gleichungen:

1. $H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O$
2. $H_2N_2O_3 = HNO_2 + NOH$
3. $H_2N_2O_3 = HNO_2 + NO + H$
4. $H_2N_2O_3 + H_2O = NH_2OH + HNO_2 + O$
5. $2H_2N_2O_3 = 2HNO_2 + (NOH)_2$
6. $2H_2N_2O_3 = 2HNO_2 + N_2O + H_2O$.

Die Nitrohydroxylaminsäure hat mit der Hydroxylaminsulfonsäure und mit der Benzolsulfonhydroxamsäure (s. w. u.) die Eigenschaft gemeinsam, leicht den Rest (NOH)'' abzuspalten. Aus diesem Grunde schreiben die Verfasser den letztgenannten Säuren die Formeln: $HON:SO(OH)_2$ bezw. $HON:SO(OH)C_6H_5$ zu.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 767—768. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2383—2391. — [3]) Proc. Chem. Soc. 17, 46 u. 47. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1900, S. 477. — [5]) Compt. rend. 133, 713—714. — [6]) Gazz. chim. ital. 31, II, 265—274. — [7]) Dieses Jahrb. 6, 85; 7, 91; 10, 84. — [8]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10, I, 249—255.

Während bisher von den Jodhydraten des Hydroxylamins nur die Verbindungen von 1 Jodwasserstoffmolekül mit 3 und 2 Mol. Hydroxylamin beschrieben worden sind, haben nun R. Wolffenstein und F. Groll[1]) das neutrale Jodhydrat $NH_3O.HJ$ dargestellt; sie erhielten es in hellgelben hygroskopischen Nadeln, die sich beim Erwärmen plötzlich zersetzen.

A. Angeli und F. Angelico[2]) berichten über die der Nitrohydroxylaminsäure analog constituirten Hydroxylaminsulfonsäuren $HNO:SO(OH)_2$ und die Benzolsulfonhydroxamsäure $HNO:SO(OH)C_6H_5$ (s. o.). Aus dem Verhalten dieser Säuren zu Nitrosobenzol und aus dem Verhalten der analog constituirten unterphosphorigen Säure $HP(OH)_2$ schliefsen die Verfasser, dafs der Rest $(HNO)''$ bei der Addition von Aldehyden vielleicht in Form seines Hydrates $NH(OH)_2$ reagirt.

Durch Einwirkung von Schwefel auf flüssiges Ammoniak erhielt H. Moissan[3]) das Sulfammon $(NH_3)_n.S$, welches nur bei niedriger Temperatur und starkem Druck beständig ist. Es löst sich in Ammoniak mit rother Farbe. Die Lösung reagirt mit Jod, sowie mit Quecksilber, Kalk und Zinkoxyd.

A. W. Schaposchnikoff[4]) studirte das auch früher schon einmal von ihm untersuchte[5]) Gleichgewicht bei der Reduction der Salpetersäure durch Stickoxyd und theilt in einer Tabelle die Constanten mit. In einer zweiten Tabelle giebt der Verfasser die Geschwindigkeit der Absorption des Stickoxydes (NO) an.

Die von Divers und Tamen Haga studirte Einwirkung einer sauren Zinnchlorürlösung auf Nitrate benutzt H. Henriet[6]) zur Bestimmung des Nitratstickstoffs im Wasser. Er drückt die Reaction durch folgende Gleichung aus:

$$3\,SnCl_2 + KNO_3 + 8\,HCl = 3\,SnCl_4 + NH_2OH.HCl + KCl + 2\,H_2O$$

Das überschüssige Zinnchlorür titrirt der Verfasser mit Jod.

E. P. Perman[7]) gründet auf die Zersetzung der Nitrate beim Erhitzen mit Schwermetallsulfaten einen Nachweis und die quantitative Bestimmung der Salpetersäure.

Phosphor. R. Wegscheider und F. Kaufler[8]) kommen beim Studium der Allotropie des Phosphors zu dem Schlufs, dafs die beiden Formen desselben nicht polymorph, sondern chemisch verschieden sind. Als Hauptgrund für ihre Annahme führen die Verfasser die Thatsache an, dafs gelber und rother Phosphor in geschmolzenem oder gelöstem Zustand weder identisch sind, noch durch Impfung in einander übergeführt werden können.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2417—2420. — [2]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma [5] 10, II, 158—161. — [3]) Compt. rend. 132, 510—518. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 506—516. — [5]) Ibid. 32, 375. — [6]) Compt. rend. 132, 966—968. — [7]) Chem. News 83, 193. — [8]) Monatsh. f. Chem. 22, 700—706.

Die stark aus einander gehenden Angaben über den Entflammungspunkt des Phosphors konnte F. H. Eydman jr.[1]) dahin berichtigen, dafs derselbe constant bei 45° liegt und mit der Concentration des Sauerstoffs nicht wechselt.

Auf Grund verschiedener Beobachtungen bei der Oxydation des rothen Phosphors betrachtet Fittica[2]) denselben als eine Verbindung von Stickstoff, Schwefel und Wasserstoff.

Durch die Aehnlichkeit des von Michaelis, Pitsch und Arend[3]) dargestellten Phosphorsuboxydes P_4O mit dem vom Verfasser beschriebenen Phosphoroxydul veranlafst, wiederholte A. Besson[4]) seine früheren Versuche. Das wie früher dargestellte Phosphoroxydul besafs, nach der von Michaelis angegebenen Methode analysirt, die Formel P_2O.

C. H. Burgess und D. L. Chapman[5]) erklären, dafs der von Michaelis und Pitsch[6]) als Phosphorsuboxyd beschriebene Körper nichts weiter ist als unreiner rother Phosphor. Im Gegensatz zu Michaelis und Arend[7]) betonen die Verfasser die Löslichkeit des rothen Phosphors in wässerig alkoholischem Kali.

Fred. Ibbotson und Harry Brearley[8]) vervollständigen ihre Angaben über die Bestimmung des Phosphors in Eisen.

Die bis jetzt angegebenen Methoden zur quantitativen Bestimmung des freien Phosphors in Phosphorölen erfuhren durch Adolf Fränkel[9]) eine kritische Nachbearbeitung.

P. Muckerji[10]) bringt eine Notiz über ein neues Verfahren zum Nachweis von freiem Phosphor durch Austreiben mit nascirendem Wasserstoff.

Die Untersuchungen von C. Montemartini und U. Egidi[11]) über die Geschwindigkeit der Hydratisirung der Metaphosphorsäure nach der Bestimmungsmethode für Ortho- und Metasäure von Maly haben ergeben, dafs die Concentration und Verunreinigungen der Lösung die Hydratisirung sehr befördern.

F. Ullmann und A. Fornaro[12]) haben die Derwin'sche Methode zur Darstellung des Phosphoroxychlorides durch Oxydation des Trichlorides mit Kaliumchlorat verbessert.

Neue Untersuchungen über die Neutralisation der Phosphorsäure durch alkalische Erden theilt Berthelot[13]) mit. Auf Zusatz von Aetzkalk zu Phosphorsäure fällt in dem Augenblick, wo das erste Wasserstoffatom der Phosphorsäure neutralisirt ist, das secun-

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 401—407. — [2]) Chem.-Ztg. 25, 261. — [3]) Liebig's Ann. 310, 45; 314, 259. — [4]) Compt. rend. 132, 1556—1557 (dieses Jahrb. 10, 89). — [5]) Journ. Chem. Soc. London 79, 1235—1245. — [6]) Dieses Jahrb. 10, 88, 89. — [7]) Liebig's Ann. 314, 259. — [8]) Chem. News 82, 55 u. 83, 122. — [9]) Pharm. Post 34, 117—120. — [10]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 72—77. — [11]) Gazz. chim. ital. 31, I, 394—400. — [12]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2172—2173. — [13]) Compt. rend. 132, 1278—1281.

däre Phosphat $CaHPO_4$. Völlig gefällt ist die Phosphorsäure, wenn auf 1 Mol. derselben 2 Mol. CaO zugesetzt sind. Weiteres Zufügen von Kalk hat die Bildung eines Salzes mit 4 CaO auf 1 P_2O_5 zur Folge, welche Verbindung in der Natur als Isoklas vorkommt. Bei der doppelten Umsetzung von Alkaliphosphaten mit Calciumsalzen bildet sich neben dem Tricalciumphosphat auch das Dicalciumsalz, und bei Anwendung von Baryumsalzen constatirte der Verfasser das Auftreten des Doppelsalzes $P_2O_5 . 2 BaO . 2 NaOH$.

J. Cavalier[1]) suchte die Bedingungen festzustellen, unter welchen sich Phosphorsäure durch alkalische Erden mit Genauigkeit titriren läfst.

Die Methode der Phosphorsäurebestimmung als Phosphormolybdänsäureanhydrid nach Meinecke-Woy wurde von Anton Seyda[2]) so ausgearbeitet, dafs sie zuverlässige Resultate ergiebt.

Otto Förster[3]) macht Angaben über die Brauchbarkeit der Molybdänmethode für die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen.

Durch Bestimmung der Leitfähigkeit zweier nach Lindboom[4]) und v. Knorre[5]) dargestellten Präparate von Natriumtrimetaphosphat stellte A. Wiesler[6]) die dreifache Basicität der Trimetaphosphorsäure fest. Der Verfasser erhielt noch ein Baryummetaphosphat und das Mangantrimetaphosphat $Mn_3 . 2 (PO_3)_3 + 11 H_2O$, ferner das Cadmiumsalz $CdNa_4(PO_3)_6 + 4 H_2O$. Die von Graham gemachte Angabe, dafs Metaphosphorsäure die Schwefelsäurefällung als $BaSO_4$ beeinträchtige, ist nach den Beobachtungen des Verfassers unrichtig.

Arsen. N. A. Orlow[7]), welcher die Versuche Fittica's (Zerlegung von Arsen in Stickstoff und Antimon durch Erhitzen mit Bor) wiederholte, zeigte, dafs käufliches Arsen neben anderen Metallen auch Antimon als Beimengung enthält und hiervon nur auf complicirte Weise zu befreien ist.

Der Einflufs von Temperatur und Druck auf die Reaction zwischen Wasserstoff und Realgar, sowie zwischen Schwefelwasserstoff und Arsen stimmt nach H. Pélabon's[8]) Beobachtungen mit den Gesetzen der thermodynamischen Dissociationstheorie überein.

Nach wiederholten Versuchen von Le Roy W. Mac Cay[9]) bilden sich bei der Einwirkung von kaustischen Alkalien auf Arsenpentasulfid neben Sulfarseniaten hauptsächlich monosulfoxyarsen-

---

[1]) Compt. rend. 132, 1330—1331; Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 796—799 u. 903—905. — [2]) Chem.-Ztg. 25, 759—768. — [3]) Ibid. 25, 421. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 122. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 381. — [6]) Ibid. 28, 117—209. — [7]) Chem.-Ztg. 25, 290. — [8]) Compt. rend. 132, 774—777. Siehe auch dieses Jahrb. 10, 90. — [9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 459—467. Siehe auch dieses Jahrb. 10, 90.

saure Salze, bei Einwirkung alkalischer Erden treten in gröfserer Menge auch dioxysulfarsensaure Salze auf. Diese Angaben bestätigen neuerdings auch R. F. Weinland und P. Lehmann[1]). Die verbreitete Annahme, dafs Säuren aus einer Lösung von Arsenpentasulfid in Laugen wieder alles Arsen als Pentasulfid fällen, ist unrichtig, da die bei der Lösung des Sulfides ebenfalls entstehenden Sulfoxyarsenate durch Säuren nicht unter Abscheidung von Arsenpentasulfid zersetzt werden.

W. H. Mc Lauchlan[2]) stellte das secundäre und tertiäre Ammoniumsulfoxyarsenat mit den Formeln $(NH_4)_2HAsO_3S$ bezw. $(NH_4)_3AsO_3S$ dar. Bei Versuchen über die Einwirkung von Alkali- und Erdalkalihydroxyden auf ein dem Pentasulfid gleichwerthiges Gemisch von Arsentrisulfid und Schwefel erhielt der Verfasser das Natriummonosulfoxyarseniat $Na_3AsO_3S + 12H_2O$ und das Natriumdisulfoxyarseniat $Na_3AsO_2S_2 + 11H_2O$.

Arsensäure weist bei der Neutralisation mit alkalischen Erden nach A. Astruc und J. Tarbouriech[3]) einige Unterschiede von der Phosphorsäure auf.

O. Kühling[4]) giebt an, dafs arsenige Säure in heifser schwefelsaurer Lösung genau mit Permanganat titrirt werden kann.

Ueber den Einflufs von Selen auf einige Arsenreactionen macht Otto Rosenheim[5]) folgende Angaben: Bei der Marsch'schen Probe wird die Bildung eines Arsenspiegels fast proportional der vorhandenen Selenmenge vermindert. Selen selbst schlägt sich nicht nieder; dagegen scheidet sich Selen bei der Reinsch'schen Probe auf der Kupferfolie ab. Bei der Gutzeit'schen Prüfung auf Arsen stört Selen nicht, da es durch Bleiacetatlösung zurückgehalten wird; wohl aber wird die Bettendorf'sche Reaction durch Selen beeinträchtigt.

E. Dowzard[6]) und F. C. J. Bird[7]) schlagen Modificationen der Gutzeit'schen Arsenprobe vor.

Von L. Vanino und C. Griebel[8]) wird darauf aufmerksam gemacht, dafs das in Ammoncarbonat gelöste Arsensulfid auf Säurezusatz in einem offenen Gefäfs nicht vollständig wieder gefällt wird, da Schwefelwasserstoff entweicht. Behandelt man zur Trennung des Arsens von Antimon und Zinn die Sulfide dieser Elemente mit starker Salzsäure, so verflüchtigt sich beim Erhitzen Schwefelarsen.

Antimon. G. Clausen Friend und Edg. F. Smith[9]) be-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 322—344. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2166—2172. — [3]) Compt. rend. 133, 36—38. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 404—406. — [5]) Chem. News 83, 277—280. — [6]) Proc. Chem. Soc. 17, 92 u. Journ. Chem. Soc. London 79, 715—718. — [7]) The Analyst 26, 181—188. — [8]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 40, 589—591. — [9]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 502—505.

stimmten das Atomgewicht des Antimons, indem sie Kaliumantimonyltartrat im Salzsäurestrom erhitzten und das rückständige Kaliumchlorid bestimmten. Der Mittelwerth betrug Sb = 120,353. (O = 16)

Durch Abkühlung des aus einer Zink-Antimonlegirung mit Salzsäure-Weinsäure entwickelten Gasgemisches mittelst flüssiger Luft glauben A. Stock und W. Doht [1]) zum ersten Mal reinen Antimonwasserstoff erhalten zu haben. Sie beschreiben denselben als ein farbloses, bei Abschlufs von Luft und Wasser beständiges Gas von der Zusammensetzung SbH_3. Sein Geruch soll schwach an Schwefelwasserstoff erinnern. Olszewsky [2]) weist darauf hin, dafs er schon 1886 [3]) Antimonwasserstoff in fester und flüssiger Form rein erhalten habe.

A. E. Delacroix [4]) macht Mittheilungen über die Darstellung des Antimonihydrats und der Tetraantimonsäure und berichtet über die Salze, welche bei der Neutralisation der Triantimonsäure mit Alkalien und alkalischen Erden gebildet werden. Verfasser untersuchte [5]) auch die Producte der Einwirkung von Ammoniak und Kalilauge auf Kupfertetraantimoniat und -triantimoniat.

Krystallisirte Doppelsalze des Antimonpentachlorides mit Kalium-, Ammonium-, Calcium- und Magnesiumchlorid beschreiben R. F. Weinland und Fr. Schlegelmilch [6]).

H. L. Wells und F. J. Metzger [7]) stellten für das von Setterberg beschriebene Cäsiumantimonsalz die Formel $2\,CsCl \,.\, SbCl_4$ fest und betrachten es als ein Doppelsalz des Antimontetrachlorides in Analogie mit dem isomorphen Bleisalz $2\,CsCl_2 \,.\, PbCl_4$. Nach M. Rohmer [8]) läfst sich Antimonsäure durch schweflige Säure und Bromwasserstoff zu Trioxyd reduciren und dies mit Jod titriren.

Wismuth. Durch Zersetzung des basischen Wismuthoxalates $Bi_2O_2(C_2O_4)_2$ erhielt S. Tanatar [9]) ein Wismuthsuboxyd BiO als schwarzes, durch Wasser zersetzliches Pulver von der Dichte 7,15 bis 7,2. Es erweist sich als starkes Reductionsmittel.

Eine Abhandlung von L. Lownds [10]) beschäftigt sich mit dem Studium des thermochemischen und thermomagnetischen Verhaltens des krystallinen Wismuths für Temperaturen von $+100^0$ bis -170^0.

Untersuchungen von G. Bodman [11]) haben ergeben, dafs zwischen den Nitraten und Sulfaten des Wismuths und denen der seltenen Erdmetalle: Didym, Yttrium und wahrscheinlich auch

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2339—44. — [2]) Ibid. 34, 3592—3593. — [3]) Monatsh. f. Chem. 7, 371. — [4]) Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 288—289. — [5]) Ibid 289—290. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2633—2635. — [7]) Amer. Chem. Journ. 26, 268—271. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1565—1568. — [9]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 437—441. — [10]) Ann. d. Physik [4] 6, 146—162. — [11]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 254—280.

Lanthan Isomorphie besteht. Zur Feststellung der Isomorphie hielt sich der Verfasser an den von Retgers[1]) aufgestellten Satz über den Zusammenhang von Dichte und chemischer Zusammensetzung der Mischkrystalle.

H. Pélabon[2]) studirte den Gleichgewichtszustand bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Wismuthsulfür BiS, von Schwefelwasserstoff auf Wismuth und von Wasserstoff auf ein Gemenge von Wismuth und Wismuthsulfür bei höherer Temperatur.

Reines, d. h. von basischen Salzen freies Wismuthhydroxyd erhält man nach Paul Thibault[3]) nur durch Fällung des Wismuths aus alkalischer (glycerinhaltiger) Lösung mittelst verdünnter Schwefelsäure und Auswaschens durch öfteres Decantiren.

Die complicirten Gleichgewichtssysteme zwischen Wismuthoxyd, Salpetersäure und Wasser bei verschiedener Temperatur und Concentration zog F. B. Allan[4]) in den Kreis seiner Untersuchungen.

L. Vanino und O. Hauser[5]) beschreiben ein Doppelsalz des Wismuthrhodanids mit 3 Mol. Rhodankalium: $Bi(SCN)_3 . 3 SCNK$, rothe in Alkohol leicht lösliche Krystalle und ein solches mit 9 Mol. Rhodankalium $Bi(SCN)_3 . 9 SCNK$, tiefrothe unbeständige Krystalle.

Die Verfasser[6]) erhielten durch Behandlung eines äquimolekularen Gemisches von Wismuthnitrat und Mannit mit Wasser eine klare Lösung, aus der nach sehr langem Stehen durch Alkohol weifse in Kalilauge und Natronlauge lösliche Körper abgeschieden wurden. Es waren dies salpetersäurefreie Verbindungen von Wismuthoxyd mit Mannit. Durch verschiedene organische Säuren, sowie durch anorganische Salze lassen sich aus einer solchen Lösung die betreffenden Salze des Wismuths niederschlagen.

Nach kritischer Besprechung der veröffentlichten Methoden der elektrolytischen Wismuthfällung theilt K. Wimmenauer[7]) zwei Vorschriften für die Elektrolyse mit, nach welchen man brauchbare Resultate erhalten soll.

Familie V, Nebengruppe: V, Nb, Ta.

Vanadium. Norman Lockyer und F. E. Baxandall[8]) haben das Bogenspectrum des Vanadiums mit Hülfe eines Rowland'schen Gitters und unter Verwendung von Silberelektroden aufgenommen und theilen die Ergebnisse mit, sowie deren Ab-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 507. — [2]) Compt. rend. 132, 78—80 u. Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 149—153. — [3]) Journ. Pharm. Chim. [6] 12, 559—561 u. Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 155—157. — [4]) Amer. Chem. Journ. 25, 307—315. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 219—222. — [6]) Ibid. 210—218. — [7]) Ibid. 27, 1—21. — [8]) Proc. Roy. Soc. London 68, 189—210.

weichungen von den Resultaten Rowland's, Harrison's und Hasselberg's.

Aus den Producten der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Kaliumvanadindioxyfluorid schliefsen P. Melikoff und P. Kasanezky[1]), dafs diese Verbindung als das Kaliumsalz einer Fluorvanadinsäure $(KO)_2:VF_3$ aufzufassen ist. Den Ammoniumvanadindioxyfluorid legen die Verfasser aus Analogiegründen die Structurformel $(NH_4O)_2:V:F_2F:FNH_4$ bei.

Niob. Zum Zwecke des Aufschliefsens schmilzt H. Moissan[2]) den Niobit mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen. Ein Gemisch reiner Niobsäure mit Zuckerkohle ergab bei der elektrischen Schmelze eine im Sauerstoffgebläse unschmelzbare Masse mit metallischem Bruch. Verfasser hält dieselbe für durch Carbid verunreinigtes Niobium. Es erinnert in seinen Eigenschaften an das krystallisirte Bor und Silicium.

Familie VI, Hauptgruppe: O, S, Se, Te.

Sauerstoff. W. Manchot und J. Herzog[3]) studirten den Reactionsmechanismus bei der Oxydation von Kobaltcyanür und von Eisenoxydulverbindungen mit gasförmigem Sauerstoff. Aus den Messungen des absorbirten Sauerstoffes ergab sich, dafs bei der Oxydation des Kobaltcyanürs Hydroperoxyd intermediär auftritt.

Unter Mitwirkung von F. Glaser hat W. Manchot[4]) gezeigt, dafs bei der Oxydation alkalischer Ferrocitrat- oder -tartratlösungen durch den Luftsauerstoff ebenso viel Sauerstoff activirt, als zur Bildung des Eisenoxyds verbraucht wird. Dabei scheint primär das Peroxyd FeO_2 zu entstehen. Die Sauerstoffactivirung ist qualitativ auch bei Chromverbindungen nachgewiesen worden.

Zur Molekulargewichtsbestimmung des Ozons wurde von A. Ladenburg[5]) eine Methode ausgearbeitet, deren Princip schon 1897 von M. Otto[6]) im Allgemeinen angedeutet worden ist. Reiner Sauerstoff wurde in Glaskugeln gewogen, dann in einer Berthelot'schen Röhre ozonisirt und in der gleichen Glaskugel wieder gewogen. Das Volumen des entstandenen Ozons wurde durch Absorption mittelst Terpentins bestimmt und sein Gewicht durch Wägung der Kugel nach der Absorption. Das Mittel der gefundenen Werthe für das Molekulargewicht des Ozons ist 47,78.

Von Ladenburg und R. Quasig[7]) wurden die Bedingungen festgestellt, unter welchen allein die quantitative Bestimmung von Ozon mit Jodkalium genaue Werthe ergiebt.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 242—254. — [2]) Compt. rend. 133, 20—25. — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 397—419. — [4]) Ibid. 27, 420—431. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 631—635. — [6]) Compt. rend. 124, 78. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1184—1188.

K. Garzarolli-Thurnlackh[1]) fand in einer concentrirten Jodkaliumlösung fünf Minuten nach der Vermischung mit Ozon freies Jod, Kaliumhydroxyd, Hypojodit, Jodat und Perjodat. Nach einiger Zeit verschwindet das Hypojodit vollständig, das Perjodat zum Theil, die Menge des Jodats nimmt zu.

Bei Bestimmung der durch andauernde elektrische Entladung in der Zeiteinheit gebildeten Ozonmenge constatirte A. Chassy[2]), dafs das Gesetz der Zunahme des Ozongehaltes das gleiche ist, welche Stromintensität man auch anwendet.

Schwefel. In Gemeinschaft mit G. Preuner hat H. Biltz[3]) nach einer dem Verfahren von Dumas nachgebildeten Methode die Gasdichte des Schwefels bestimmt. Verfasser kommen zu dem Ergebnifs, dafs der Schwefel nur zweierlei Moleküle besitzt: ein achtatomiges (S_8) und ein zweiatomiges. Im gelösten Zustand kommt der Schwefel nur als S_8 vor; im Dampfzustand als S_8 und S_2; im vollkommenen Gaszustand nur als S_2. Der Zerfall der achtatomigen Moleküle in die zweiatomigen beginnt schon beim Condensationspunkt des Schwefels.

N. A. Orlow[4]) beobachtete beim Zusammenbringen einer Lösung von Schwefelchlorür (S_2Cl_2) in Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Toluol mit Wismuth-, Zink- oder Cadmiumsulfid die Bildung der grünen und in kleinen Mengen auch der blauen Wöhler'schen Schwefelmodification.

Zur Erklärung des Verhältnisses, in welchem die beiden Modificationen des Schwefeltrioxydes, die durchsichtig krystallisirte und die asbestartige, zu einander stehen, liegen zwei Arbeiten vor. Rudolf Schenk[5]) ging von den Eigenschaften des flüssigen Trioxydes aus. Er bestimmte dessen Dichte und Ausdehnungscoefficienten. Aus dem abnormen Ausdehnungs- bezw. Contractionsvermögen schliefst Schenk, dafs das flüssige Schwefeltrioxyd aus SO_3 und S_2O_6 besteht, derart, dafs das Gleichgewicht sich mit steigender Temperatur nach der Seite des SO_3 verschiebt. G. Oddo[6]) stellte sodann durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Phosphoroxychlorid fest, dafs die niedrig schmelzende Form die Molekulargröfse SO_3 und die asbestartige die Formel S_2O_6 besitzt. Das monomolekulare Anhydrid ist gegen organische Substanzen viel activer als das bimolekulare und verwandelt sich sehr leicht in letzteres. Das Dischwefelsäureanhydrid (S_2O_6) schmilzt nicht und geht beim Erwärmen in das einfache Anhydrid über.

---

[1]) Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Classe **110**, IIb, 787—807. — [2]) Compt. rend. **133**, 789—791. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2490—2495. — [4]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 397—399, 400—403. — [5]) Liebig's Ann. **316**, 1—7. — [6]) Gazz. chim. ital. **31**, II, 158—170 u. Bull. soc. chim. Paris [3] 897—903.

Die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Thiosulfate entspricht nach den letzten Untersuchungen A. Nabl's[1]) entgegen seiner früheren[2]) irrigen Auffassung der Gleichung:

$$2\,Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaOH.$$

Da sich beim Einleiten von schwefliger Säure in eine wässerige Suspension von Braunstein neben Dithionat noch Mangansulfit und -sulfat bildet, erklärt Julius Meyer[3]) die Entstehung der Dithionsäure durch folgende Gleichungen:

$$2\,MnO_2 + 3\,H_2SO_3 = Mn_2(SO_3)_3 + 3\,H_2O + O,$$
$$Mn_2(SO_3)_3 = MnSO_3 + Mn_2S_2O_6,$$
$$MnSO_3 + O = MnSO_4.$$

Beim Einleiten von SO_2 in Eisen-, Kobalt- und Nickelhydroxydsuspensionen bilden sich ebenfalls Dithionate neben den Sulfiten. Peroxyde, wie die der Alkalimetalle, führen die schweflige Säure nicht in Dithionsäure über.

Den Beobachtungen P. Freundler's und L. Bunel's[4]) zufolge vermögen die Alkalinitrite die Bisulfitverbindungen zu zerlegen und in dieser Hinsicht die Alkalicarbonate in gewissen Fällen zu ersetzen.

Ad. Baeyer und Victor Villiger[5]) gelang die quantitative Verfolgung jener Vorgänge, welche zur Bildung der Caro'schen Säure führen, sowie deren Zerfall in Schwefelsäure und Hydroperoxyd bewirken. Die Untersuchungen haben ergeben, dafs sich bei der Elektrolyse von Schwefelsäure zunächst nur Ueberschwefelsäure bildet, welche unter dem Einflufs der Schwefelsäure in Caro'sche Säure übergeht. Letztere zerfällt durch Hydrolyse in Schwefelsäure und Hydroperoxyd.

Im Verfolg seiner Studien über die Reactionen von Hydroperoxyd mit Schwefelverbindungen (s. o.) untersuchte A. Nabl[6]) die Wirkung des Superoxydes auf Baryumsulfit und zieht aus seinen Resultaten den Schlufs, dafs Hydroperoxyd als Bihydroxyd reagirt.

Eine Arbeit von Fr. Faktor[7]) beschäftigt sich mit der Reaction des Natriumthiosulfats auf einige Salze. Molybdate, Wolframate und Chromate werden nach ihm durch Thiosulfat reducirt, Uranyl- und Berylliumsalze geben damit Thiosulfate.

Umfassende Untersuchungen über die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Alkalithiosulfate in neutraler Lösung veröffentlichte Leonh. Dobbin[8]). Das Hauptergebnifs ist, dafs dabei Sulfat und Tetrathionat entstehen. Die Bildung anderer Schwefelverbindungen war nicht nachweisbar.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3554—3555. — [2]) Ibid. 3093. — [3]) Ibid. 34, 3606—3610. — [4]) Compt. rend. 132, 1338—1340. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 853—862. — [6]) Monatsh. f. Chem. 22, 737—744. — [7]) Pharm. Post 34, 485—487. — [8]) Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 212—218.

Derselbe Verfasser[1]) weist auf die oft übersehene Löslichkeit des Baryumsulfates in Thiosulfatlösung hin und empfiehlt eine Neubearbeitung der Bestimmungsmethode von Sulfiden, Sulfiten, Sulfaten und Thiosulfaten neben einander.

E. Divers und T. Haga[2]) berichten über das schon von Frémy dargestellte Ammoniumnitrilosulfat $N(SO_3NH_4)_3 + 2H_2O$ und ein Natriumnitrilosulfat, zu dessen Darstellung sie Natriumnitrit mit schwefliger Säure behandeln.

Reines Ammoniumimidosulfit $(NH_4SO_2)_2NH$ wird von E. Divers und M. Ogawa[3]) beschrieben. Desgleichen erhielten die Verfasser ein Kaliumimidosulfit und das Baryumammoniumimidosulfit $Ba(SO_2NH - SO_2NH_4)_2$.

Gegenüber Baeyer und Villiger[4]) betont G. Carara[5]), dafs bei den von ihm und Zappellari angestellten Versuchen über die Zersetzung des Sulfurychlorides SO_2Cl_2 sich dasselbe mit Wasser sofort umsetze und nicht unverändert aufgelöst habe.

Charles A. Peters und Seth E. Moody[6]) haben durch vergleichende Nachprüfungen dargethan, dafs von den bisher zur Bestimmung der Persulfate vorgeschlagenen Methoden allein das Verfahren von Le Blanc und Eckardt[7]) gute Resultate ergiebt. Dasselbe besteht in der Umsetzung des Persulfates mit Ferrosulfat bei 60 bis 80^0 und Zurücktitriren des Ueberschusses durch Permanganat.

Eine quantitative Methode zur Ermittelung des freien Schwefelwasserstoffs, der Sulfhydrate, Sulfide und Hyposulfite in schwefelhaltigen Wässern wurde von Armand Gautier[8]) ausgearbeitet. Nach derselben wird der freie Schwefelwasserstoff durch Destilliren im Vacuum ausgetrieben und durch Absorption in Silberlösung fixirt; leitet man dann bei weiterer Destillation im Vacuum Kohlensäure ein, so wird der gesammte Sulfidschwefel ausgetrieben. — Mittelst dieses Verfahrens wurde die vielfach bezweifelte Annahme bestätigt, dafs die Schwefelwässer der Pyrenäen den Schwefel hauptsächlich in Form von Na_2S enthalten, und dafs die geringe Menge darin enthaltenen Sulfhydrates der vorhandenen Kohlensäure proportional ist.

Selen. L. M. Dennis und O. M. Brown[9]) erhielten durch Elektrolyse von Kaliumselenat ein mit Selenat vermischtes Kaliumperselenat, als einen stark oxydirenden weifsen, in Wasser löslichen Körper.

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 218—219. — [2]) Proc. Chem. Soc. 17, 164 u. Journ. Chem. Soc. London 79, 1093—1099. Siehe dieses Jahrb. 10, 95. — [3]) Proc. Chem. Soc. 17, 163—164 u. Journ. Chem. Soc. London 79, 1099—1103. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 736. — [5]) Gazz. chim. ital. 31, I, 450—452. — [6]) Amer. Journ. Science, Silliman [4] 12, 367. — [7]) Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 355. — [8]) Compt. rend. 132, 518—523. — [9]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 358—359.

Die Versuche von James F. Norris und William A. Kingman[1]), Mischkrystalle der sauren Rubidiumsalze der Selen- und Tellursäure zu erhalten, verliefen ohne Erfolg. Eine Isomorphie der Selenate mit den Telluraten konnte nicht festgestellt werden.

Nach A. Jouve[2]) läfst sich Selen in Schwefelsäure mittelst Acetylen noch in Verdünnung von 0,001 Proc. erkennen.

Tellur. Zur Reindarstellung von Tellur hat Paul Köthner[3]) analysenreines basisches Tellurnitrat im Vacuum destillirt. Mit dem erhaltenen, durch keine Methode weiter zu reinigenden Material führte der Verfasser Atomgewichtsbestimmungen aus. Zur Analyse benutzte er bei diesen Bestimmungen das basische Nitrat $O{=}Te{-}OH.OTe{=}O.NO_3$, welches er im Pt-Gefäfs vorsichtig bis zu schwacher Rothgluth erhitzte. Das zurückbleibende Tellurdioxyd TeO_2 wurde gewogen. Für reinstes im Vacuum destillirtes Tellur fand der Verfasser: $Te = 127,63$ ($O = 16$) oder
$Te = 126,7$ ($H = 1$).

G. Pellini und Alfr. Menin[4]) bestimmten die Atomrefraction des Tellurs in seinen Verbindungen und fanden in den Sauerstoffverbindungen ähnliche Abweichungen, wie sie Selen und Schwefel zeigen.

Die Untersuchungen A. Gutbier's[5]) über die Tellursäure führten zu der Formel H_6TeO_6, wie sich durch die kryoskopische Methode feststellen liefs. Sie krystallisirt in Formen des hexagonal rhomboidischen Systems. Daneben soll noch eine reguläre Form bestehen. Nach den Bestimmungen der Leitfähigkeit ist die Tellursäure eine sehr schwache Säure, welche sich nicht titriren läfst. Sie bildet keine Ester und wird durch Hydrazin quantitativ zu Tellur reducirt. Die Tellurate gehen beim Schmelzen in die Salze der tellurigen Säure über. Kaliumtellurat krystallisirt mit 5 und mit 2 Molekülen H_2O, letztere Modification ist isomorph mit dem Kaliumosmiat $K_2OsO_4 + 2H_2O$.

Auch F. Mylius[6]) vertritt die Ansicht, dafs die gewöhnliche Tellursäure fest und in Lösung die hydratische Form H_6TeO_6 hat. Durch Erwärmen dieser Säure im zugeschmolzenen Rohr auf 140° bekam der Verfasser eine nicht krystallisirende Substanz, welche er Allotellursäure nennt. Sie zeigt gegenüber Reagentien ein von der gewöhnlichen Tellursäure verschiedenes Verhalten. Verfasser glaubt, dafs sie zur hydratischen Tellursäure in demselben Verhältnifs steht, wie Metaphosphorsäure zur Orthosäure.

R. F. Weinland und H. Prause[7]) beschreiben Tellurphos-

[1]) Amer. Chem. Journ. 26, 318—324. — [2]) Bull. soc. chim. Paris 25, 489—491. — [3]) Liebig's Ann. 319, 1—58. — [4]) Gazz. chim. ital. 30, II, 465—475. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2114—2115. — [6]) Ibid. 2208—2220. — [7]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 45—70.

phate und Tellurarseniate der Alkalimetalle, welche sich nach Bildung und Eigenschaften entsprechen.

Für gewichtsanalytische Zwecke hält A. Gutbier[1]) die Reduction von Tellurverbindungen zu Tellur mittelst Hydrazinhydrat für geeignet.

Familie VI, Nebengruppe: Cr, Mo, Wo, Ur, Radium.

Chrom. Eberhard Brauer[2]) untersuchte die Potentialdifferenzen zwischen Chrom und Salzsäure beim Auflösen des reinen und unreinen Metalls in der Säure.

Analog dem festen Eisenamalgam zersetzt sich Chromamalgam nach den Beobachtungen von Férée[3]) an der Luft in metallisches Quecksilber und Chromoxydul CrO, einen schwarzen unbeständigen Körper, der beim Erwärmen an der Luft zu Chromoxyd verbrennt.

Durch Erwärmen des aus Chromamalgam dargestellten pyrophorischen Chroms mit Ammoniak, Stickstoff oder auch Stickoxyd erhielt der Verfasser[4]) Chromnitrid.

Bei der Elektrolyse salzsäurefreier Chromchloridlösungen mit grofser Stromdichte erhielt Férée[5]) ein schwarzes Pulver, welches alle Eigenschaften des von Bunsen bei dessen entsprechenden Versuchen gewonnenen Körpers zeigte. Die Analyse ergab die Formel des Chromoxydmonohydrates $Cr_2O_3 . H_2O$.

Bei Anwendung eines Stromes von 15 Amp. D_{100} gelang es dem Verfasser[6]), aus Chloridlösungen das Chrom an einer Platinkathode als festen Ueberzug abzuscheiden und zwar stahlgrau aus Chlorchrom und silberweifs aus Kaliumchromchlorid.

Wie Untersuchungen A. Werner's und Al. Gubser's[7]) erweisen, giebt es zwei Hexahydrate des Chromchlorids: ein graublaues, das in Lösung violett ist und alles Chlor als Ion enthält, und ein grünes, das in Lösung zunächst die Ionen $CrCl_2$ und Cl bildet. Aufserdem beschreiben die Verfasser noch ein Deka- und ein Tetrahydrat des Chromchlorids. Die Isomerie der beiden Hexahydrate führen die Verfasser auf verschiedene Bindung des Wassers zurück und bezeichnen sie als Hydratisomerie.

In dem kürzlich[8]) von ihm beschriebenen Doppelsalz $CrCl_3 . 2 ClHPy + 3 H_2O$ (Py = Pyridin) erkannte P. Pfeifer[9]) eine Anlagerung von salzsaurem Pyridin an Trichlorotriaquochrom

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2724—2726. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 38, 441—486. — [3]) Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 619—620. — [4]) Ibid. [3] 25, 618. — [5]) Ibid. [3] 25, 620—622. — [6]) Ibid. [3] 25, 617—618. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1579—1604. — [8]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 284. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2559—2564.

$Cr\left\{{(Cl)_3 \atop (OH_2)_3}\right.$ und giebt der Verbindung, der Werner'schen Theorie folgend, die Formel: $\left(\begin{matrix} -Cl \\ Cr(ClHPy)_2 \\ (OH_2)_3 \end{matrix}\right):Cl_2$.

Ueber den von Mylius und Funk beschriebenen Deka- und Tetrahydraten des neutralen Natriumchromats fand H. Salkowski[1]) noch ein nur innerhalb weniger Grade beständiges Hexahydrat $Na_2CrO_4 + 6H_2O$.

F. Mylius und J. v. Wrochem[2]) studirten die Chromate des Calciums; Mylius und R. Funk[3]) die des Natriums.

Die rothen Chromdoppeloxalate des Kaliums, Natriums und Ammoniums sowie das von Wyrouboff beschriebene Chromoxalat bilden den Gegenstand einer Untersuchung von Arthur Rosenheim und Rob. Cohn[4]).

Der Nachweis von Chromsäure durch Hydroperoxyd wird nach den Erfahrungen Wörther's[5]) und C. Reichard's[6]) durch Vanadinsäure gestört.

Molybdän. Marcel Guichard[7]) beobachtete, dafs die Oxydation von Molybdänmetall durch Wasserdampf erst bei 700° erfolgt und zu den Oxyden MoO_2 und MoO_3 führt. Ist dem Wasserdampf überschüssiger Wasserstoff beigemengt, so werden diese Oxyde bei Erhöhung der Temperatur wieder zu Metall reducirt.

Der Verfasser[8]) bringt eine zusammenhängende Darstellung der in den letzten Jahren gewonnenen Resultate seiner Untersuchungen über die Oxyde, Sulfide und Jodide des Molybdäns.

Eine Arbeit von Hermann Itzig[9]) beschäftigt sich mit dem Einflufs von Molybdänsäure auf die optische Drehung von Aepfelsäure und deren Salzen.

Peter Klason[10]) berichtet über ein Molybdänsemipentoxyd Mo_2O_5, welches er aus Molybdänsäure auf Umwegen durch Reduction mit Jodwasserstoff darstellte.

Verfasser[11]) kam infolge von Molekulargewichtsbestimmungen in wässeriger Lösung und Messungen der Leitfähigkeit zu dem Schlufs, dafs das gewöhnliche Ammoniummolybdat nicht die bekannte von Delafontaine aufgestellte Formel hat, sondern als ein Doppelsalz von Di- und Triammoniumtrimolybdat anzusehen ist:

$$(NH_4)_2 . H_2Mo_3O_{12} + (NH_4)_3H_3Mo_3O_{12}.$$

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1947—1950. — [2]) Ibid. 33, 2689—2696. — [3]) Ibid. 31, 3686—3689. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 337—341. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 83, 195. — [6]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 577—586. — [7]) Compt. rend. 131, 998—1001. — [8]) Ann. chim. phys. [7] 23, 489—574. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2391—2401. — [10]) Ibid. 34, 148—153. — [11]) Ibid. 34, 153—158.

Klason berichtet [1]) ferner, dafs aufser dem Molybdänblau von M. Guichard [2]) noch die blauen Oxyde: $Mo_2O_5 + 24\,MoO_3 + 24\,H_2O$ und $Mo_2O_5 + 18\,MoO_3 + 21\,H_2O$ existiren.

Die Zersetzung des Molybdänpentachlorides durch Wasser erklärt Marcel Guichard [3]) durch folgenden Ausdruck:

$$2\,MoCl_5 + 3\,H_2O = MoCl_4 + MoO_3 + 6\,HCl.$$

Bailhache [4]) beschreibt ein krystallisirtes Molybdänsulfat von der Formel $Mo_2O_5 . 2\,SO_3$, welches aus dem Sulfat $MoO_3 . SO_3$ durch Reduction mit Schwefelwasserstoff entsteht.

Aus einer angesäuerten Lösung von Ammoniummolybdat erhielt F. Mawrow [5]) durch Erwärmen mit unterphosphoriger Säure zwei Verbindungen dieser Säure mit Molybdänoxyd. Die Körper, welchen der Verfasser die Formeln $Mo_5O_8(H_3PO_2)_7 + 3\,H_2O$ und $Mo_5O_{13}(H_3PO_2)_8 . H_2O$ zuschreibt, wirken stark reducirend.

Wladislaw Asch [6]) publicirte umfassende Untersuchungen über Kieselsäuremolybdänverbindungen. Ausgehend vom Natriumsilikomolybdat $2\,Na_2O . SiO_2\,12\,MoO_3 + 21\,H_2O$ stellte der Verfasser eine grofse Zahl anderer Silikomolybdate, sowie die freie Säure $SiO_2 + 12\,MoO_3 . 2\,HOH$ dar.

Wolfram. Hinsichtlich der Legirungsfähigkeit zeigt Wolfram nach Charles L. Sargent's [7]) Versuchen manche Unterschiede vom Molybdän. Abweichend vom letzteren läfst sich Wolfram wohl mit Kupfer, nicht aber mit Wismuth und Mangan legiren.

Durch Erhitzen von Wolfram mit überschüssigem Kupferphosphid erhielt Ed. Defacqz [8]) ein krystallines Wolframphosphid WP, welches bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig ist.

Die Bestimmung der specifischen Wärme von Wolfram und Molybdän ergab Defacqz und Guichard [9]) für das erstere bei 93°, 260° und 430° die respectiven Werte: 0,0340; 0,0366 und 0,0375, für das Molybdän zwischen 93,25° und 444° die Zahlen 0,07 bis 0,076.

Ed. Defacqz [10]) beschreibt das aus Wolframhexachlorid mit Arsenwasserstoff erhaltene Arsenid WAs_2 schwarze Krystalle und das Wolframchlorarsenid W_2AsCl_6, bläuliche hygroskopische Nadeln.

Die Behauptung Herting's [11]) von der Verflüchtigung der Wolframsäure durch Flufssäure ist, wie H. L. Wells und F. J. Metzger [12]) nachwiesen, irrig, aber Wolframsäure und Kieselsäure lassen sich mittelst Flufssäure genau trennen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 158—160. — [2]) Dieses Jahrb. 10, 100. — [3]) Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 188—191. — [4]) Compt. rend. 132, 475—478 u. Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 341—344. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 162—166. — [6]) Ibid. 28, 273—313. — [7]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 783—790. — [8]) Compt. rend. 132, 32—35. — [9]) Ann. chim. phys. [7] 24, 139—144. — [10]) Compt. rend. 132, 138—140. — [11]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 165. — [12]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 356—358.

Zur Bestimmung des Wolframs in Stahl veröffentlichen Otto Herting[1]), ferner E. Baglei und H. Brearley[2]) neue Methoden.

Uran. J. Aloy[3]) bestimmte das Atomgewicht des Urans durch Analyse von absolut reinem Uranylnitrat. Die gefundenen Werthe schwanken zwischen 239,3 und 239,6. Dem Verfasser gelang[4]) die Darstellung des Uranmetalls, sowohl durch Schmelzen der mit Kohle gemischten Oxyde UO_2 und U_3O_8, wie auch durch Reduction der Oxyde mittelst Magnesium und Aluminium.

Das Verhalten des Urannitrats und -sulfats beim Erhitzen war Gegenstand einer Untersuchung von Oechsner de Coninck[5]).

Von J. Aloy[6]) werden beschrieben: Die wasserfreien Alkaliuranylchloride $UO_2Cl_2 . 2RCl$ ($R = K$ oder Na) und der krystallisirende Uranylchloridchlorwasserstoff $UO_2Cl_2 . ClH + 2H_2O$.

F. Mylius und R. Dietz[7]) erforschten die Producte der hydrolytischen Zersetzung von Uranylchlorid.

Bei der Elektrolyse des Urannitrats erhielten Oechsner de Coninck und Camo[8]) schwarzes pyrophorisches Suboxyd; aufserdem beobachteten die Verfasser das Auftreten der Oxyde $U_2O_3 + H_2O$, $U_2O_3 . 2H_2O$, U_4O_5.

Ein Uraniumamalgam, welches bei der Destillation im Vacuum ein quecksilberfreies pyrophorisches Metall zurückliefs, gewann J. Férée[9]) durch Elektrolyse von Uranchlorürlösung.

Henri Becquerel[10]) theilt mit, dafs Uran und Urannitrat zu leuchten aufhören, wenn sie auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt werden. Geringes Erwärmen läfst indefs das Strahlungsvermögen wiederkehren.

Ueber das Uranroth macht Volkmar Kohlschütter[11]) folgende Angaben: Das Verhältnifs der wesentlichen Bestandtheile im Uranroth ist 5U:2S:5R. Alles Uran ist als UO_3 vorhanden. Eines der fünf Alkaliatome R läfst sich leicht, z. B. durch Kohlensäure abspalten; dadurch entsteht ein gelbes Product. Der Schwefelgehalt der Verbindung wird durch Säuren zur Hälfte als Schwefelwasserstoff, zur Hälfte als freier Schwefel abgespalten. Diese Thatsachen veranschaulicht der Verfasser durch folgende Formeln: Die Grundsubstanz ist eine Persulfoparauransäure

$$U \begin{cases} -OH \\ -S.SH \\ \equiv (OUO_2 . OH)_4, \end{cases}$$

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 165—166. — [2]) Chem. News 82, 270—271. — [3]) Compt. rend. 132, 551—553. — [4]) Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 344—346. — [5]) Bull. Acad. Belg. 1901, S. 222—226 u. Compt. rend. 131, 1219, 1305; 132, 90, 204. — [6]) Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 153—155. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2774—2778. — [8]) Bull. Acad. Belg. 1901, S. 321—322. — [9]) Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 622—623. — [10]) Compt. rend. 133, 199—202. — [11]) Liebig's Ann. 314, 311—338. (Siehe auch dieses Jahrb. 10, 102.)

das gelbe Product ist:

$$HO - U - S.SH \equiv (OUO_2.OR)_4,$$

das Uranroth selbst:

$$U \begin{array}{l} - OH \\ - S.S-R \\ \equiv (OUO_2-OR)_4. \end{array}$$

Umfassende Untersuchungen [1]) stellte der Verfasser über Uranoxalsäureverbindungen an, in welchen der Charakter des Metalls selbst zurücktritt. Man hat diese Verbindungen nach den Ausführungen des Verfassers als complexe Oxalsäureester aufzufassen.

Lily Gavit Pollock und Edgar F. Smith [2]) theilen ihre Versuchsergebnisse über die elektrolytische Fällung des Urans mit.

Radium. Henri Becquerel und P. Curie [3]) beobachteten neuerdings in erhöhtem Maſse die schon von Giesel constatirte Entzündung der Haut durch Radiumpräparate.

Nach den Mittheilungen Berthelot's [4]) und Becquerel's [5]) bewirken die Radiumstrahlen eine Reihe von meist endothermischen chemischen Reactionen.

Familie VII, Hauptgruppe: F, Cl, Br, J.

Fluor. Henri Moissan und P. Lebeau [6]) stellten eine neue Verbindung des Fluors mit Schwefel dar, das Sulfurylfluorid SO_2F_2, welches bei Einwirkung von Fluor auf schweflige Säure und neben anderen Producten auch aus Schwefelwasserstoff entsteht. Es ist ein dem Schwefelhexafluorid [7]) ähnliches Gas.

Die Untersuchungen A. Jaeger's [8]) über die Löslichkeit verschiedener Schwermetalloxyde in Fluſssäure haben ebenfalls gezeigt, daſs Fluor gegenüber den anderen Halogenen in mancher Hinsicht eine Ausnahmestellung einnimmt.

Bei Anwendung der Fresenius'schen Methode zur Fluorbestimmung in Blenden zersetzt Friedrich Bullnheimer [9]) die Blende mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure.

Chlor. J. W. Mellor [10]) stellte Untersuchungen an über die bei der Elektrolyse von Salzsäure und einer Lösung von Chlor in Salzsäure entstehenden Gasgemische und der Absorptionsverhältnisse. Verfasser fand folgende Gesetze: 1. Wenn die Stärke der Salzsäure weniger als $^1/_5$ normal ist, nimmt die absorbirte Chlormenge in dem Maſse ab, wie die Chlorwasserstoffmenge zunimmt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1472—1479 u. 3619—3635. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 607—609. — [3]) Compt. rend. 132, 1289—1291. — [4]) Ibid. 133, 659—664. — [5]) Ibid. 133, 709—712. — [6]) Ibid. 132, 374—381. — [7]) Siehe dieses Jahrb. 10, 105. — [8]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 22—40. — [9]) Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 101 — 104. — [10]) Proc. Chem. Soc. 16, 221—222.

2. Wenn die Stärke über $^1/_5$ normal ist, wächst der Betrag des absorbirten Chlors mit der Menge des Chlorwasserstoffes.

Eine Arbeit von A. A. Jakowkin [1]) beschäftigt sich mit der Hydrolyse des Chlorhydrates.

William A. Noyes und Alb. C. Lyon [2]) haben nachgewiesen, dafs die normale Reaction zwischen Chlor und Ammoniak nach der Gleichung: $12 NH_3 + 6 Cl_2 = N_2 + NCl_3 + 9 NH_4Cl$ verläuft, aber nur wenn das Mengenverhältnifs von Cl zu NH_3 nahe der Gleichung entspricht. Ein Ueberschufs von Ammoniak reagirt mit Chlorstickstoff unter Bildung von Stickstoff und Chlorammon. Ist zu wenig Ammoniak vorhanden, so wirkt das gebildete NH_4Cl zum Theil auf Chlor ein und es entwickelt sich hier weniger Stickstoff als bei normaler Reaction.

Bei Einwirkung von Chlordioxyd auf Calciumhydroxyd vollziehen sich nach A. Reychler [3]) folgende Reactionen:

$$1.\ 2 ClO_2 + 2 KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$
$$2.\ 2 ClO_2 = Cl_2 + 2 O_2$$
$$3.\ Cl_2 + 2 KOH = KCl + KOCl + H_2O.$$

William Sodeau [4]) hat im Verfolg seiner Untersuchungen [5]) gefunden, dafs Silber- und Calciumchlorat beim langsamen Erhitzen nach zwei Richtungen gleichzeitig zersetzt werden:

$$\text{I.}\ 2 M(ClO_3)_2 = 2 MCl_2 + 6 O_2$$
$$\text{II.}\ 2 M(ClO_3)_2 = 2 MO + 5 O_2 + 2 Cl_2.$$

Beim Calciumchlorat überwiegt der erste Procefs weitaus. — Der Verfasser [6]) glaubt, dafs die mechanische Erleichterung der Chloratzersetzung durch Zusatz fester Körper oft zu hoch angeschlagen wird. In den meisten Fällen wirken die zugefügten Substanzen rein chemisch auf das Chlorat ein.

Die mannigfaltigen Reactionen, welche beim Uebergang der Hypochlorite in Chlorate eintreten, wurden von F. Foerster [7]) studirt. Primär wirkt Chlor auf das Hypochlorit nach der Gleichung ein: $Cl_2 + H_2O + NaOCl = NaCl + 2 HOCl$. Die unterchlorige Säure oxydirt dann ihr eigenes Salz, was Verfasser durch folgende Ionengleichung ausdrückt:

$$\overset{-}{ClO} + 2 HOCl = \overset{-}{ClO_3} + 2 \overset{+}{H} + 2 \overset{-}{Cl}.$$

Die Menge der unterchlorigen Säure bleibt stets so lange constant, bis alles Hypochlorit oxydirt ist. Die schon von Gay Lussac und Williamson ausgesprochene und vom Verfasser bestätigte Reaction der unterchlorigen Säure mit dem Alkalichlorid: NaCl

---

[1]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 32, 673—721. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 460—463. — [3]) Bull. soc. chim. Paris (3) 25, 659—665. — [4]) Proc. Chem. Soc. 16, 209; Journ. Chem. Soc. London 79, 247—253. — [5]) Siehe dieses Jahrb. 10, 106. — [6]) Proc. Chem. Soc. 17, 149—150; Journ. Chem. Soc. 79, 939—943. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 63, 141—166.

$+ 6\,HOCl = NaClO_3 + 3\,H_2O + 3\,Cl_2$ verläuft sehr langsam und löst die schnelle Chloratbildung aus Hypochlorit und Chlor ab.

Zur Chlordarstellung zieht C. Graebe [1]) die Einwirkung heifser Salzsäure auf Natriumchlorat der Zersetzung von Chlorkalk und Kaliumchlorat wegen gröfserer Reinheit des Gases vor. Der Verfasser theilt eine Methode mit, die es gestattet, bei der Darstellung des Phosphortrichlorides den gelben Phosphor durch den rothen zu ersetzen.

Arthur Michael und Wallace T. Conn [2]) prüften die Angaben Kämmerer's über das Verhalten des Jods und Broms gegen Chlorheptoxyd und Perchlorsäure. Die Verfasser constatiren, dafs von einem directen Ersatz des Chlors in den genannten Verbindungen durch Brom und Jod keine Rede sein kann. Eine Perbromsäure existirt nicht.

Die richtige Formulirung der primären Reaction von unterchloriger Säure auf Chloride ist nach W. Tiesenholt [3]) die folgende:

$$MCl + HOCl = MOH + Cl_2,$$

wobei M sein kann: K, Na, Ba und Ca. Der Procefs ist umkehrbar, wird aber von einer Chloratbildung begleitet. Diese Formel benutzt der Verfasser auch zur Erklärung für das Verhalten des Chlorkalkes und hält an der alten Constitution für denselben fest. Ein Gemenge von $CaCl_2 + Ca(OCl)_2$ kann, wenn durch Kohlensäure ein Theil unterchloriger Säure in Freiheit gesetzt wird, direct Chlor entwickeln und schliefslich vollständig in Calciumcarbonat übergeführt werden.

Jod. Gelegentlich einer Molekulargewichtsbestimmung des Jodtrichlorids beobachtete G. Oddo [4]), dafs diese Verbindung in die Ionen $\overset{+}{JCl_2}$ und $\overset{-}{Cl}$ dissociirt. Der Verfasser erblickt darin eine neue Analogie des Jodtrichlorids zu Goldchlorid, Eisenchlorid und Platinchlorid.

Um die Ursachen der Isomerie der zwei bekannten Jodmonochloride zu erkennen, suchte der Verfasser [5]) das Molekulargewicht der Körper in Phosphoroxychlorid zu ermitteln. Es gelang nur die Bestimmung für das höher schmelzende Isomere. Diese ergab in Lösung die Formel JCl.

Hugh Marshall [6]) bewies, dafs die gewöhnlich angenommene Gleichung:

$$2\,KJ + K_2S_2O_8 = J_2 + 2\,K_2SO_4$$

die Reaction zwischen Kaliumpersulfat und Kaliumjodid nicht vollständig wiedergiebt. Verfasser beobachtete, dafs das Jod von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 645—652. — [2]) Amer. Chem. Journ. 25, 89—96. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 63, 30—40. — [4]) Atti R. Accad dei Lincei Roma (5) 10, 116—121. — [5]) Ibid. (5) 10, II, 54—58; Gazz. chim. ital. 31, II, 146—151. — [6]) Proc. Roy. Soc. Edinburgh 22, 388—390.

Persulfat oxydirt wird und demnach so lange verschwindet, als Persulfat vorhanden ist.

Familie VII, Nebengruppe: Mn.

F. G. Cotrell[1]) suchte die Beständigkeitsgebiete der verschiedenen Hydrate des Manganosulfates in wässeriger Lösung in einem Temperaturbereiche von — 10 bis + 100° auf. Seine Befunde stimmen überein mit den Resultaten von Th. W. Richards und F. Roy Froprie[2]).

Mit der Beschreibung einiger Manganphosphate beschäftigt sich eine Arbeit von V. Auger[3]).

Odin T. Christensen[4]) hat sein früher angegebenes Verfahren zur Darstellung von Manganiacetat verbessert. Der Verfasser benutzt das Acetat zur Gewinnung der lichtempfindlichen Kalium- und Natriummanganioxalate und der Alaune des Mangans. Von letzteren wurden nur der cäsium- und rubidiumhaltige in leicht zersetzlichen Krystallen erhalten.

Auf die Bildung von Permanganat aus Mangansalzen durch Einwirkung von Ammonpersulfat gründet Hugh Marshall[5]) eine Methode zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung kleiner Manganmengen.

George Rudorf[6]) untersuchte den Zerfall des Kaliumpermanganates beim Erhitzen quantitativ und stellte fest, dafs derselbe im Sinne der Gleichung

$$10\,KMnO_4 = 3\,K_2MnO_4 + 7\,MnO_2 + 6\,O_2 + 2\,K_2O$$

erfolgt.

G. Kassner und H. Keller[7]) fanden im Baryummanganat einen geringeren Wassergehalt, als der von Jolles[8]) angegebenen Formel $BaMnO_4 + 1\,H_2O$ entspricht. Für die Reduction zu manganigsaurem Baryum empfehlen die Verfasser Hydroperoxyd an Stelle von Ferrocyankalium. Sie bestätigen die Formel $BaMnO_3 + 9\,H_2O$.

Zur Bestimmung des Mangans schlägt G. v. Knorre[9]) vor, das Mangan mittelst Ammonpersulfat als Superoxydhydrat abzuscheiden, dieses durch Schwefelsäure und eine gemessene, überschüssige Menge einer titrirten Wasserstoffsuperoxydlösung zu zersetzen und den Ueberschufs der letzteren durch Permanganat zurückzutitriren. Es mufs aber unter ganz bestimmten Verhältnissen gearbeitet werden.

---

[1]) The Journ. of Phys. Chem. 4, 637—656. — [2]) Amer. Chem. Journ. 26, 75—80. — [3]) Compt. rend. 133, 94—96. — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 321—340. — [5]) Chem. News 83, 76. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 58—61. — [7]) Arch. Pharm. 239, 473—490. — [8]) Zeitschr. f. Naturwiss. (4) 5, 425. — [9]) Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 1149—1162.

Familie VIII: Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt.

Eisen. E. Heyn[1]) studirte die Veränderungen des Kleingefüges bei Eisen und Kupfer, welche durch gewaltsame Formveränderung im kalten Zustande und darauf folgendes Ausglühen herbeigeführt werden. Die Umwandlung der Structur wurde durch Aetzungen sichtbar gemacht.

Nach dem elektrischen Verhalten betrachtet Alexis Finkelstein[2]) das passive Eisen als einen Körper mit den Eigenschaften eines unangreifbaren Edelmetalles. Verfasser zeigt, dafs die Passivität nicht von einer Oxydschichte herrühren kann. Es gelang ihm, passives Eisen durch Elektrolyse aus Gemengen von Ferro- und Ferrisalzen darzustellen. Der Verfasser schliefst aus seinen Beobachtungen, dafs das Eisen als eine Legirung von Ferro- mit Ferrimetall anzusehen ist. Bei den Inactivirungsversuchen geht das unedle zweiwerthige Eisen in Lösung, während das edlere Ferrieisen niedergeschlagen wird.

J. T. Conroy[3]) untersuchte den Einflufs der Concentration und Temperatur auf die Auflösung des Eisens in Salzsäure, indem er die bei der Reaction entstehende Wasserstoffmenge bestimmte. Aus den erhaltenen Maximalwerthen, welche der Verfasser in einer Tabelle mittheilt, geht hervor, dafs die auflösende Wirkung der Salzsäure auf Eisen in geometrischer Reihe zunimmt, wenn der Gehalt der Säure in arithmetischer Progression anwächst. Eine Temperaturerhöhung um 10° verdoppelt die Geschwindigkeit der Auflösung, durch Verunreinigung mit Arsen wird sie verringert.

Die bei Abschlufs von Sauerstoff beständigen Eisenamalgame zersetzen sich, wie J. Férée[4]) nachwies, an der Luft unter Bildung von schwarzem Eisenoxydul.

Die bei Verwendung einer Eisenkathode zur Elektrolyse von Ammonnitrat erfolgende Bildung einer ammoniakalischen Ferroammonnitratlösung beobachtete A. Kaufmann[5]) auch beim Erhitzen von Eisen mit concentrirter ammoniakalischer Ammonnitratlösung.

Bei der Einwirkung von hohem Druck auf unter Wasser befindliches rotes colloidales Eisenhydroxyd bekam O. Ruff[6]) die in der Natur vorkommenden Hydrate des Eisenoxydes, und zwar mit steigender Temperatur bezw.: Brauneisenstein, Göthit und Hydrohämatit. Die Darstellung von reinem Rotheisenerz erfordert nach Ansicht des Verfassers eine hohe Temperatur.

---

[1]) Zeitschr. d. Ver. d. Ingenieure **44**, 15; N. Jahrb. f. Min. 1901, II, S. 172—173. — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 91—110. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **20**, 316—320. — [4]) Bull. soc. chim. Paris (3) **25**, 615—616. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 733—741. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3417—3420.

Gustav Gin[1]) beschreibt die Darstellung von Ferrosilicium auf elektrischem Wege und berichtet über die Verwendung desselben bei der Stahlbereitung.

Ad. Jouve[2]) spricht die Ansicht aus, dafs im Ferrosilicium nur die beiden Silicide Fe_2Si und FeSi enthalten sind. Dagegen hat Lebeau[3]) aufserdem noch das von Chalmot entdeckte Silicid $FeSi_2$ im Ferrosilicium nachgewiesen.

Die Reduction von Kupfer durch Lösungen von Ferrosalzen ist nach H. C. Briddle's[4]) Untersuchungen eine umkehrbare Reaction, deren Richtung in jedem Falle durch die relative Concentration der Ferro-, Ferri- und Kupferionen bestimmt wird.

Die Ferratbildung bei der Elektrolyse concentrirter Aetzalkalilösungen unter Verwendung einer Eisenanode wird nach F. Haber[5]) begünstigt durch kleine Stromdichte, hohe Alkaliconcentration und Wärme. Die Ferratlösung geht beim Kochen in eine solche des Ferrits über, was der Verfasser[6]) durch Titration mit alkalischer Zinnchlorürlösung nachweist.

Gilbert J. Fowler[7]) stellte Eisennitrid dar durch Einwirkung von Ammoniak auf fein vertheiltes Eisen und Eisenamalgam. Die Bildungstemperatur des Nitrids aus Eisen und Ammoniak ist identisch mit der Temperatur der Zersetzung des Nitrids im Wasserstoffstrom. Die Zusammensetzung drückt der Verfasser durch die Formel Fe_2N aus. Die Zersetzung des Nitrids durch verdünnte Schwefelsäure, welche nach der Gleichung:

$$Fe_2N + 3\,H_2SO_4aq = 2\,FeSO_4 \,.\, aq + NH_4HSO_4 + H$$

verläuft, wurde von G. J. Fowler und P. J. Hartog[8]) verwerthet, um die Bildungswärme zu bestimmen. Sie ermittelten daraus den Werth 3,04 cal.

Entgegen Brode und Traube constatirten W. Manchot und O. Wilhelms[9]), dafs Ferrosulfat und Hydroperoxyd bei 0° einige Zeit neben einander bestehen können. Die Reaction zwischen Hydroperoxyd, Ferrosalz und Jodkalium ist nach den Versuchen der Verfasser nur in saurer Lösung eine katalytische; in neutraler Lösung wird der scheinbar katalysirende Stoff verbraucht, es scheidet sich basisches Ferrisalz aus und die Jodabscheidung erreicht ihr Ende. Intermediär bildet sich ein Eisensuperoxyd.

Ueber die Zersetzung von Ferricyankalium hat Matuschek eine Reihe von Versuchen mitgetheilt: Durch Einwirkung schwef-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 148—156. — [2]) Bull. soc. chim. Paris 25, 290—293. — [3]) Ibid. (3) 25, 538—540; Compt. rend. 132, 681—683. — [4]) Amer. Chem. Journ. 26, 377—382. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 215—221. — [6]) Ibid. 7, 724—726. — [7]) Chem. News 82, 245; Proc. Chem. Soc. 16, 209—210; Journ. Chem. Soc. London 79, 285—299. — [8]) Proc. Chem. Soc. 16, 210—211; Journ. Chem. Soc. London 79, 299—303. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2479—2490.

liger Säure auf rothes Blutlaugensalz entsteht am Lichte [1]) nicht Ferrocyankalium, sondern Berlinerblau neben secundär gebildeter Ameisensäure. Für alle Concentrationen wässeriger Lösungen des rothen Blutlaugensalzes von 5 Proc. abwärts gilt das Gesetz [2]), dafs die Zersetzung derselben durch directes Sonnenlicht unter Abscheidung von Ferrihydroxyd in arithmetischer Reihe mit der Abnahme der Concentration zunimmt.

Auch für das gelbe Blutlaugensalz stellte der Verfasser das letztgenannte Gesetz [3]) auf. Nur erfolgt hier die Zerlegung durch das Sonnenlicht unter Bildung von Ferrihydroxyd langsamer als bei rothem Blutlaugensalz.

C. Zengelis [4]) benutzt Natriummolybdat als Indicator bei der Titration des Eisens mit Zinnchlorür (Tüpfelprobe: Blaufärbung durch überschüssiges Zinnchlorür).

Gilbert F. Morgan [5]) reducirt Ferrisalze mit verkupfertem Zink.

Die von Ebeling [6]) vorgeschlagene Arbeitsweise mit Rhodankalium als Indicator bei der Reduction der Ferriverbindungen zu Oxydulsalzen wird von J. Volhard [7]) und L. L. de Koninck [8]) aus gleichen Gründen als unrichtig verurtheilt.

Kobalt, Nickel. P. Lebeau [9]) stellte ein Kobaltsilicid von der Formel CoSi her, welches schön krystallisirt und sich gegen Säuren beständig erwies.

Mit den höheren Oxyden des Kobaltes beschäftigt sich eine Arbeit von Erwin Hüttner [10]). Der Verfasser führt aus, dafs mittelst Kalium- und Ammonpersulfat sowie durch Chlor wasserhaltige Oxyde der Formel Co_2O_3 erhalten werden; überschüssiges Jod dagegen erzeugt in alkalischer Lösung Kobaltsuperoxyd CoO_2; elektrolytisch erzielt man Niederschläge, welche zumeist der Formel Co_2O_3 entsprechen.

E. Donath [11]) macht auf die oft übersehene Löslichkeit von Kobaltverbindungen in concentrirten Alkalilaugen aufmerksam und theilt nähere Eigenschaften der blauen alkalischen Kobaltlösungen mit, welche das Metall in nicht dissociirtem Zustande enthalten.

Aus der blauen Lösung des Kobaltes in Rhodankalium und Amylalkohol hat F. P. Treadwell [12]) das Ammoniumkobaltorhodanid $Co(CNS)_4.(NH_4)_2$ und das analoge Kaliumsalz $Co(CNS)_4.K_2$ erhalten.

---

[1]) Chem.-Ztg. 25, 587—588 u. 612. — [2]) Ibid. 25, 411—412 u. 522—523. — [3]) Ibid. 25, 565—566 u. 601. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2046—2050. — [5]) The Analyst 26, 225—227. — [6]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 7, 144. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 609—610. — [8]) Bull. de l'Assoc. belge d. chimistes 15, 230; Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 175—176. — [9]) Compt. rend. 132, 556—558. — [10]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 81—124. — [11]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 137—141. — [12]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 108—110.

Hugo Ditz [1]) studirte den Einflufs von Alkoholen und anderen organischen Substanzen auf die elektrolytische Dissociation der Kobaltsalze in wässeriger Lösung. Er fand, dafs die Blaufärbung von Kobaltsalzen mit Rhodankalium und Alkohol durch Zusatz von Alkohol sehr begünstigt wird und auch bei Gegenwart von Nickel eintritt. Die blaue Lösung von Kobaltoxydul in Kalilauge wird auf Zugabe von hydroperoxydhaltigem Aether zerstört.

Die Jodate von Nickel und Kobalt können nach A. Meusser [2]) wasserfrei, sowie als Di- und Tetrahydrate erhalten werden. Das Tetrahydrat des Kobaltsalzes $Co(JO_3)_2 + 4\,H_2O$ krystallisirt bei 0 bis 20° in rothen gestreiften Tafeln, beim Erwärmen geht es leicht in die mattlila gefärbten Krystalle des Dihydrates $Co(JO_3)_2 + 2\,H_2O$ über. Das wasserfreie Kobaltjodat bildet blauviolette mikroskopisch feine Nädelchen, welche beim Erhitzen schon etwas unter 200° sich zersetzen.

Nickeljodat wurde als Tetrahydrat $Ni(JO_3)_2 + 4\,H_2O$ bei 0 bis 10° in Form unbeständiger grüner Krystalle erhalten. Das Dihydrat des Nickelsalzes $Ni(JO_3)_2 + 2\,H_2O$ tritt in zwei Modificationen auf: Aus einer Mischung von Nickelnitrat und Jodsäurelösung krystallisirt bei 25 bis 30° das α-Dihydrat in Form strahlig krystallinischer Krusten, während bei 50 bis 70° aus der gleichen Lösung das isomere β-Dihydrat in kurzen Prismen auskrystallisirt. Die Löslichkeitscurven der einander entsprechenden Hydrate der beiden Salze verlaufen annähernd parallel.

T. Klobb [3]) bestimmte die Krystallformen des Chlorosulfates und des damit isomeren Chloroseleniates des Luteokobaltiaks, sowie die einiger anderer Kobaltiaksalze.

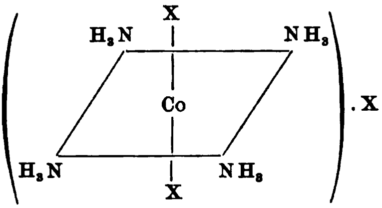
Die Isomeriefälle, wie sie Alf. Werner bei Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalzen, $\left(\mathrm{Co}{<}^{\mathrm{Cl_2}}_{\mathrm{en_2}}\right)X$ [4]), und Dinitrotetraminsalzen, $\left(\mathrm{Co}{<}^{\mathrm{(NO_2)_2}}_{\mathrm{(NH_3)_4}}\right)X$, schon früher aufgefunden hat, sind vom Verfasser [5]) um einige weitere Beispiele vermehrt worden. Es wurden isomere Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze, $\left(\mathrm{Co}{<}^{\mathrm{(NO_2)_2}}_{\mathrm{en_2}}\right)X$, Chlornitritodiäthylendiaminkobaltsalze,

---

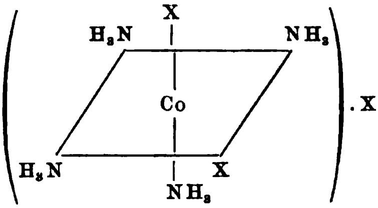
[1]) Chem.-Ztg. 25, 109—112. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2432—2442. — [3]) Compt. rend. 131, 1305—1308; Bull. soc. franç. Minéral. 24, 307—322. — [4]) en = Aethylendiamin, X = Säurerest. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1705—1719, 1719—1732.

$\left(Co\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{en_2}}\right)X$, und neue Dichlorodiäthylendiaminkobalt-salze, $\left(Co\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl_2}{en_2}\right)X$, dargestellt. Gegenüber Jörgensen [1]), welcher bekanntlich diese Isomerieverhältnisse durch Constitutionsverschiedenheiten erklärt, legt Werner die Gründe für seine stereochemische Auffassung dieser Isomerien dar. Der Verfasser drückt die Verschiedenheit der räumlichen Anordnung der einzelnen Gruppen bei den Kobaltiaksalzen durch folgende Formeln aus:

I.



II.



in welchen X einen Säurerest bedeutet. Nur die aufserhalb der Klammer stehenden Säurereste reagiren als Anionen. Salze, denen die erste Formel beigelegt wird, bezeichnet Werner als 1,6-, die anderen als 1,2-Salze. Die 1,2-Verbindungen sind gewöhnlich schwerer löslich als die 1,6-Salze; letztere sind in der Regel heller gefärbt (gelb) als die 1,2-Salze (roth). Die Versuche führten zu folgenden, für die Deutung der Isomerieverhältnisse wichtigen Schlüssen: 1. Die Isomerie mufs unabhängig sein von der Gegenwart und der Constitution der Aethylendiamingruppe, weil die entsprechenden Ammoniakverbindungen die gleiche Isomerie zeigen; 2. die Isomerie der Dinitritodiäthylendiaminsalze mufs dieselbe Ursache haben, wie die der Dichlorosalze, weil aus den letzteren durch Einwirkung von Silbernitrit, $AgNO_2$, die entsprechenden Dinitritoverbindungen hervorgehen.

Es lassen sich also ohne Aenderung der Isomerie die Nitritogruppe NO_2 durch Chlor, sowie je zwei Ammoniakmoleküle durch ein Aethylendiamin ersetzen.

Aus dem Gesagten geht hervor, dafs kein Fall von Constitutionsisomerie vorliegen kann. Die Versuche, auf welche diese Folgerungen sich stützen, sind in einer Reihe von Arbeiten niedergelegt. Alf. Werner und Ed. Humphrey [2]) stellten Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze $\left(Co\genfrac{}{}{0pt}{}{(NO_2)_2}{=en_2}\right)X$ (en = Aethylendiamin) dar, und

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 146. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1719—1732.

zwar die Chloride, Bromide, Jodide, Chloroplatinate und Chloroplatinite $\left[\left(Co\frac{(NO_2)_2}{en_2}\right)PtCl_4\right]$ der 1,6- und 1,2-Reihe.

Von Alf. Werner[1]) wurden ferner aus dem 1,6-Dichlorodiäthylendiamkobaltchlorid einige 1,6-Chloronitritodiäthylendiaminsalze (Nitrat, Jodid, Chlorid und Rhodanid) dargestellt. Von demselben Körper, $\left(Co\frac{Cl_2}{en_2}\right)Cl$, ausgehend erhielten Alf. Werner und L. Gerb[2]) verschiedene 1,2-Chloronitritrodiäthylendiamkobaltiverbindungen, so das Nitrat, Chlorid, Bromid, Jodid, Rhodanid, das Bisulfat (durch Behandlung des Chlorids mit Schwefelsäure).

Einen weiteren Beitrag zur Aufklärung der Constitution dieser Kobaltaminverbindungen haben Alf. Werner und Ch. Herty[3]) durch Messungen der Leitfähigkeit geliefert. Die Verfasser zeigten, dafs entgegen dem von Petersen erhobenen Einwand sich aus der Gröfsenordnung der Leitfähigkeit sicher erkennen läfst, ob ein Salz in zwei oder mehr Ionen gespalten ist. Messungen an verschiedenen Aethylendiaminkobaltverbindungen und den entsprechenden Ammoniakderivaten haben ergeben, dafs durch den Eintritt von Aethylendiamin an Stelle von zwei Molekülen Ammoniak die molekulare Leitfähigkeit erniedrigt wird. Durch Bestimmung der Leitfähigkeit einiger Salze, welche in Lösung eine allmähliche Hydratisirung erleiden, konnte nachgewiesen werden, dafs diese Salze erst zweiionig sind und es bei niederer Temperatur (0°) auch bleiben, wie die Gefrierpunktserniedrigung bestätigt, bei höherer Temperatur aber langsam in dreiionige übergehen. Den Verfassern gelang es ferner, im Gegensatz zu Petersen, an einigen Salzen durch möglichst schnelle Messung der Leitfähigkeit den Nachweis zu führen, dafs die Salze ursprünglich nicht dissociirbar sind und erst durch Aufnahme von Wassermolekülen in der Lösung sich allmählich in Elektrolyte verwandeln. Die ausgeführten Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigungen ergaben folgende Werthe für den Grad der Dissociation (i):

$i = 2$ für Dinitritotetramminkobaltchlorid, ein Anion,
$i = 3$ für Nitritopentamminkobaltchlorid und Nitritoaquotetramminkobaltchlorid, zwei Anionen,
$i = 4$ für Hexamminkobaltchlorid, drei Anionen.

Frederico Millosevich[4]) bestimmte die krystallographischen Constanten der von Hugo Alvisi[5]) dargestellten Luteokobaltiamminperchlorate: $Co(NH_3)_6Cl(ClO_4)_2$ und $Co(NH_3)_6(ClO_4)_3$. Alvisi spricht die Ansicht aus, dafs in den Metallammon-Ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1733—1738. — [2]) Ibid. 34, 1739—1745. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 38, 331—352. — [4]) Gazz. chim. ital. 31, II, 285. — [5]) Ibid. 31, 289—301.

bindungen der Stickstoff in der Form des Ammonium- sowie in der des Ammoniaktypus auftritt.

A. Bernoulli und E. Grether[1]) erhielten aus der Auflösung von Nickelcyanür in concentrirter Ammoniakflüssigkeit ein Nickelcyanürammoniak von der Formel $[Ni(CN)_2 . NH_3]_2 . H_2O$ in violetten Nadeln, welche durch Kochen mit Alkalilaugen zersetzt werden.

Die elektrolytische Trennung von Nickel und Kobalt soll nach Dimitry Balachowsky[2]) gelingen unter Anwendung von Rhodanammon, Harnstoff und Ammoniak als Zusätzen zum elektrolytischen Bade.

Platinmetalle.

Ruthenium. A. Miolati und C. C. Tagiuri[3]) berichten über einige Ruthenalkaliverbindungen, z. B.

$$K_6(SO_3)_4Ru . O . Ru(SO_3)_4K_6 + 4 H_2O;$$
$$K_2(SO_3)_2Ru(NO)O(NO)Ru(SO_3)_2K_2 + 2 H_2O.$$

Im Verfolg ihrer Studien[4]) der Ruthenverbindungen untersuchten U. Antony und A. Lucchesi[5]) die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kaliumchlorrutheniat. Bei 0^0 entsteht das Trisulfid, RuS_3; bei 80 bis 90^0 Disulfid, RuS_2. Ersteres ist ein gelbbrauner Niederschlag, der sich an der Luft unter Bildung von SO_2 und SO_3 unter Erglühen oxydirt; letzteres bildet einen schwarzen Niederschlag.

Rhodium. A. Piccini und L. Marino[6]) gelang es Rhodiumalaune mit Kalium, Rubidium, Cäsium, Ammonium und Thallium darzustellen von der Zusammensetzung $Rh_2O_3 . 3 SO_3 + R^I_2 O . SO_3 + 24 H_2O$. Die Bildung des Rhodiumcäsiumalauns verwenden die Verfasser auch zur Trennung von Rhodium und Iridium.

Ueber Palladium liegt keine Arbeit vor.

Osmium. L. Wintrebert[7]) setzte die Darstellung von Osmiumsalzen, speciell complexer Osmyloxalate $OsO_2(C_2O_4)_2R^I_2$ fort.

Die von Joly angenommene Constitution: $NO-Os\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OR\end{matrix}$ für die Salze der Osmiamsäure ist nach A. Werner und K. Dinklage[8]) unrichtig. Die Verfasser stellten fest, dafs in der Säure sowie deren Salzen der Stickstoff nicht an Sauerstoff gebunden sein kann, weil bei der Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumosmiamat eine sauerstofffreie Verbindung von der Formel $OsNCl_5K_2$ entsteht. Die diesen Salzen zu Grunde liegende Säure bezeichnen die Verfasser als Nitrilopentachloroosmiumsäure. Sie beschreiben aufser

[1]) Chem.-Ztg. 25, 436—437. — [2]) Compt. rend. 132, 1492—1495. — [3]) Gazz. chim. ital. 30, II, 511—529. — [4]) Siehe dieses Jahrb. X, 114 f. — [5]) Gazz. chim. ital. 30, II, 539—544. — [6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 62—71. — [7]) Compt. rend. 132, 824—826. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2698—2703.

dem Kaliumsalz noch die Salze des Ammons, Rubidiums und Cäsiums.

Der Osmiamsäure geben sie in Analogie mit der Ueberosmiumsäure die Formel $O_2Os{<}^{O}_{NH}$, ihren Salzen dagegen die isomere Formel ${}^{O}_{RO}{>}Os{<}^{N}_{O}$.

Platin. Gelegentlich der Untersuchung eines in Theben gefundenen Metallkästchens konnte Berthelot[1]) die Mitverwendung von Platin zur Verzierung eines altägyptischen Gegenstandes constatiren.

E. Leidié[2]) hat eine Methode zur Trennung der das Platin in seinen Erzen begleitenden Metalle ausgearbeitet. Dieselbe beruht auf den schon mehrfach studirten Eigenschaften der Nitrite dieser Metalle. Diese werden auf dem Umwege über die Chloride mittelst Natriumnitrit dargestellt. Die dem Platin ferner stehenden Metalle (Eisen, Kupfer, Wismuth u. s. w.) fällt der Verfasser aus der Nitritlösung mittelst Natriumcarbonat. Besonders eingehend beschreibt Leidié die Trennung der eigentlichen Platinmetalle.

Wenn es sich nur um die Gewinnung von Platin handelt, vereinfachen Leidié und Quennessen[3]) obige Methode: Das Mineral wird in Königswasser gelöst, die filtrirte Lösung mit Natriumnitrit und Soda versetzt. Durch Kochen werden die Nichtplatinmetalle ausgeschieden. In die mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung leiten die Verfasser Chlor ein zur Entfernung von Osmium und Ruthenium. Rhodium und Iridium fällt man zusammen als Kaliumdoppelnitrite. Platin und Palladium werden in die Chloride verwandelt und das erstere kann mit Chlorammon gefällt werden.

J. W. Mallet[4]) beobachtete, dafs Platinmohr, welches längere Zeit der Luft ausgesetzt war, sich in Salzsäure unter Bildung von Platinchlorid auflöst.

Die Umstände, welche die Wasserbildung aus Knallgas durch die Einwirkung einer colloidalen Platinlösung beeinflussen, wurden von Carl Ernst[5]) studirt. Die Geschwindigkeit der Wasserbildung scheint vor Allem von der Absorptionsgeschwindigkeit des Gases durch das Platin abhängig zu sein.

A. Miolati und J. Bellucci[6]) setzten ihre Arbeiten über die Pentachlorplatinsäure und das Platintetrabromid fort[7]).

Die Bemühungen der Verfasser[8]) Platinhydrate der Formel

[1]) Ann. chim. phys. (7) 23, 5—32. — [2]) Compt. rend. 131, 888—891. — [3]) Bull. soc. chim. Paris (3) 25, 840—842. — [4]) Amer. Chem. Journ. 25, 430. — [5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 37, 448—484. — [6]) Gazz. chim. ital. 30, II, 565—579 u. 580—587; Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 208—221, 222—229. — [7]) Siehe dieses Jahrb. 10, 117, 118. — [8]) Gazz. chim. ital. 30, II, 588—596.

$PtX_4(OH)_2H_2$ darzustellen, in welchen X nicht Halogen ist, führten zu keinem positiven Resultate.

Ueber neue complexe Salze, die sich von der platooxalosalpetrigen Säure ableiten, verbreitet sich eine Publication von M. Vèzes[1]).

S. M. Jörgensen[2]) hat das Studium der Constitution der Platinbasen fortgesetzt. Er erklärt Reiset's Chlorid als das asymmetrische Cl—Pt—a—a—Cl, Peyrone's dagegen als das symmetrische Platosaminchlorid Cl—a—Pt—a—Cl ($a = NH_3$) und theilt die Gründe für diese Auffassung mit. — Des Weiteren berichtet der Verfasser über die Fafsbender'sche Säure (I) und Anderson's Endproduct (II), welche er synthetisch darstellte und durch folgende Formel ausdrückt:

$$\text{I. } \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{H—Cl—Cl—Pt—py—Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \qquad (\text{py} = \text{Pyridin})$$

$$\text{II. } \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{Cl—py—Pt—py—Cl} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \text{ oder } Cl_2Pt<\begin{array}{l}\text{py—py—Cl—Cl} \\ \text{py—py—Cl—Cl}\end{array}>PtCl_2.$$

Anderson's Endproduct entspricht nach den Versuchen des Verfassers Cleve's Chlorid, welches die symmetrische Formel:

$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ Cl—H_3N—Pt—NH_3—Cl \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$

besitzt.

---

[1]) Bull. soc. chim. Paris (3) **25**, 157—165. — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 353—377.

Organische Chemie.

Von

C. A. Bischoff.

M. Nencki und C. Böttinger wurden uns im letzten Jahre durch den Tod entrissen. Die Vielseitigkeit des Ersteren kam in den zahlreichen Arbeiten auf dem Gebiete der reinen organischen und der biologischen Chemie zum Ausdruck. Die wichtigsten Publicationen finden sich in der Chemiker-Zeitung [1]) zusammengestellt. Wir müssen uns hier mit dem Hinweis begnügen, ebenso wie bei den inzwischen in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft [2]) erschienenen Biographien von C. Scheibler, die P. Degener, und von E. Frankland, die J. Wislicenus verfafst hat. Beide Artikel enthalten werthvolle Beiträge zur Geschichte unseres Gebietes. Weitere Beiträge lieferte die Berthelot-Feier [3]), die am 24. November 1901 in Paris stattfand, und der Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler, im Auftrage der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mit einem Commentar von J. von Braun herausgegeben von O. Wallach [4]).

Die Literatur wächst fortwährend. Es ist zunächst zu gedenken des Abschlusses des grofsen Werkes von Roscoe-Schorlemmer: Ausführliches Lehrbuch der Chemie, beendet von J. W. Brühl. Auf die im Vorjahre hier erwähnte Separatausgabe des VIII. Bandes (Alkaloide) ist rasch der IX. Band [5]) gefolgt (der organischen Chemie 7. Theil), bearbeitet in Gemeinschaft mit O. Cohnheim,

---

[1]) Chem.-Ztg. 25, 950. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3839, 3847. — [3]) Chem.-Ztg. 25, 1081. — [4]) Zwei Bände, Leipzig, W. Engelmann, 1901. — [5]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1901.

O. Emmerling und E. Vahlen, der die Eiweifskörper, Gallenstoffe, Enzyme und Ptomaine behandelt, Capitel, die ja gerade in der Neuzeit in den Vordergrund der Interessen gerückt sind. Dem Schlufsband ist ein systematisches und ein alphabetisches General-Register beigegeben, so dafs die Benutzbarkeit des Werkes wesentlich bequemer gemacht worden ist. Ferner ist mitzutheilen, dafs der Beschlufs der Deutschen chemischen Gesellschaft, das grofse Beilstein'sche Handbuch gebrauchsfähig zu erhalten, seine ersten Früchte getragen hat. Es gelangten im letzten Jahre zur Ausgabe der erste Ergänzungsband, redigirt von P. Jacobson, der auf 856 Seiten die Nachträge zum I. Band des Hauptwerkes (Fettreihe) brachte [1]), und das Supplement I zum Lexikon der Kohlenstoffverbindungen von M. M. Richter [2]), das auf 374 Seiten die Literaturzeit vom 1. April 1899 bis 31. December 1900 umfafst.

Das mit Recht so weit verbreitete Buch von Richter-Anschütz hat nun auch im II. Theil: Carbocyklische und heterocyklische Verbindungen [3]), wieder unter Betheiligung von G. Schröter, die Vollendung der IX. Auflage gefunden und befindet sich wieder vollständig auf der Höhe der Forschung.

Erfreulicher Weise ist ferner, wenn auch nach langer Pause, eine Fortsetzung des Lehrbuches der organischen Chemie von V. Meyer und P. Jacobson [4]) erschienen. In ihr sind behandelt, unter Betheiligung von C. Harries und A. Reissert, die mehrkernigen Benzolabkömmlinge und ihre Hydroderivate.

E. Schmidt's Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie [5]) ist durch die Ausgabe des II. Bandes: „Organische Chemie" nun in der IV. Auflage vervollständigt.

Eine dritte, vollständig umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage erschien von Lassar-Cohn's Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien und zwar zunächst der „Allgemeine Theil", der die einzelnen Operationen bringt unter Berücksichtigung aller inzwischen eingetretenen Verbesserungen und Vereinfachungen.

Von neuen Büchern erwähnen wir noch folgende:

W. Vaubel: Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen [6]). Der I. Band enthält die physikalischen Methoden der Bestimmung des Schmelz- und Erstarrungspunktes, des Siedepunktes bezw. Dampfdruckes, des specifischen Gewichtes, der Lösung und Extraction, der Fällung, der Capillaranalyse, der

[1]) Commissionsverlag von L. Voss in Hamburg. — [2]) Ebenda. — [3]) Bonn, Friedr. Cohen. — [4]) Leipzig, Veit u. Comp. — [5]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1901. — [6]) Berlin, J. Springer.

Viskosität, der elektrischen Leitfähigkeit, des Brechungsexponenten, der Colorometrie, der Spectrocolorometrie, der Probefärbung, der optischen Activität, der Verbrennungswärme, der Reactionswärme, der Entflammungs- bezw. Entzündungstemperatur. Diese Capitelüberschriften zeugen davon, wie befruchtend die physikalische Chemie auf unser Gebiet gewirkt hat, zugleich aber auch illustriren sie, wie viel geeignetes Material gerade auf dem Gebiete der organischen Chemie aufgestapelt liegt. Der II. Band bringt aufser den Methoden der Elementaranalyse die Methode der Verdampfung und Veraschung, der Acidi- und Alkalimetrie, der Verseifung, der Acetylirung, der Benzoylirung, der Bromirung und Jodirung, der Diazotirung, der Bildung von Azofarbstoffen, der Bestimmung durch Condensation mit Phenylhydrazin, der Condensation von Aldehyden mit Phenolen und mit Aminen, der Zersetzung durch Säuren, der Nitrosirung, der Einwirkung von Salpetersäure, der Oxydation mit Arsensäure, mit concentrirter Schwefelsäure, mit Halogenen und deren Sauerstoffverbindungen, mit Chromsäure, mit Permanganat, mit Fehling's Lösung und anderen Kupferoxydverbindungen, mit Mercuriverbindungen, der Bestimmung mit Silbernitrat, der Oxydation durch Verbindungen der Gold-Platingruppe, der Reduction mit schwefliger bezw. hydroschwefliger Säure, mit Zinnchlorür, der Bestimmung durch Enzym- oder Fermentwirkungen und die Methode der Bestimmung der Antitoxine. Ein Sachregister gestattet rasche Orientirung über die auf die einzelnen Verbindungen bezüglichen Angaben.

Im Anschlufs hieran sei auch das Buch[1]) von F. Goppelsröder: „Capillaranalyse, beruhend auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen, mit dem Schlufscapitel: das Emporsteigen der Farbstoffe in den Pflanzen" erwähnt.

Von Specialbüchern sind anzuführen:

R. A. Wischin: Die Naphtene (cyklische Polymethylene des Erdöles) und ihre Stellung zu anderen hydrürten cyklischen Kohlenwasserstoffen[2]).

E. Wedekind: Die heterocyklischen Verbindungen der organischen Chemie[3]).

L. Vanino und E. Seitter: Der Formaldehyd[4]).

Ehe wir zu den in fremden Sprachen erschienenen Werken übergehen, mufs noch das Erscheinen einer neuen „Chemischen Zeitschrift"[5]) angezeigt werden. Als Herausgeber fungirt F. B. Ahrens. Die beiden ersten Nummern brachten unter Anderem aus der Feder von A. Werner einen Artikel: Die theoretischen Bestrebungen auf organischem Gebiete, in welchem

[1]) Basel, Emil Birkhäuser. — [2]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn. — [3]) Leipzig, Veit u. Comp. — [4]) Wien, A. Hartleben. — [5]) Leipzig, S. Hirzel.

die Entwickelung des Valenzbegriffes, der Structurlehre, wie sie sich auf dem Grenzgebiete zwischen Isomerie und Tautomerie bewegt und wie sie zur Stereochemie erweitert ist, geschildert wird. Als sicheres Endstadium der neuen Forschungsrichtung wird das Aufgehen unserer Structurformeln in den räumlichen Formeln angesehen.

In französischer Sprache sind folgende Monographien erschienen:

A. Béhal: Traité de Chimie organique d'après les théories modernes. Tome I. 940 pg. av. figures [1]).

M. Berthelot: La Synthèse chimique. 8. édition [1]).

Derselbe: Les Carbures d'Hydrogène (1851 — 1901). Recherches expérimentales. Vol. I: L'acétylène; synthèse totale des carbures d'hydrogène. Vol. II: Les carbures pyrogénées; séries diverses. Vol. III: Combinaison des carbures d'hydrogène avec l'hydrogène, l'oxygène, les éléments de l'eau [1]).

G. Clautrion: Nature et organisation des alcaloïdes végétaux [2]).

E. Grimaux: Chimie organique élémentaire. 8. édition [3]).

Ferner vom dritten internationalen „Congrès de l'Acétylène, tenu à Paris du 22 au 28 septembre 1900“: Rapports, discussions, travaux et résolutions, publiés sous la direction de R. Guilbert [4]).

E. Schell: Das Petroleum und die Chemie der Naphtene [5]).

In englischer Sprache erschienen:

J. B. Cohen: Practical organic Chemistry for advanced Students [6]), ferner Uebersetzungen der Hantzsch'schen Stereochemie von C. G. L. Wolf [7]), welcher die letzte französische Ausgabe von Guye und Gautier zu Grunde liegt, sowie von Gattermann's Praktischen Methoden, übersetzt von W. B. Schober [8]).

Wir erwähnen endlich noch von in russischer Sprache erschienenen Büchern die V. Auflage von L. N. Reformatsky's „Lehrbuch der organischen Chemie“ [9]) und die IV. Auflage von N. Menschutkin's trefflichen „Vorlesungen über organische Chemie“ [10]).

In portugiesischer Sprache ist erschienen die II. Auflage der „Liçoes de Estereochimica“ por Alvaro de Mattos [11]).

Nomenclatur.

Eine neue Anwendung des Präfixums „des“, entsprechend dem lateinischen „dis“ und dem französischen „dés“, schlägt auf A. v.

---

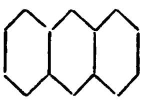
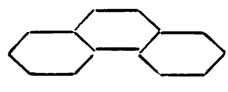
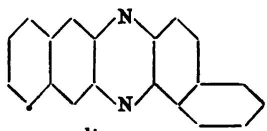
[1]) Paris 1901. — [2]) Brüssel 1901. — [3]) Paris 1901. — [4]) Paris 1901. — [5]) Monit. scientifique 15, II, 440—450. — [6]) London 1901. — [7]) Easton, The Chemical Publishing Company. — [8]) New York. — [9]) Kiew 1901. — [10]) St. Petersburg 1901. — [11]) Coimbra 1901.

Baeyer's Rath R. Willstätter[1]) vor. Mit dieser Vorsilbe sollen die Basen ausgezeichnet werden, die unter Ringsprengung bei der erschöpfenden Methylirung von Pyrrolidinen, Piperidinen und ähnlichen entstehen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!N{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \text{ : Desdimethylpiperidin.}$$

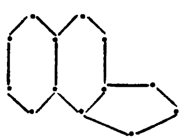
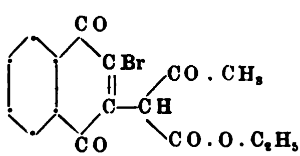
Als „luminophore" Atomgruppen bezeichnet L. Tschugaeff[2]) diejenigen, die eine besonders begünstigende Wirkung auf die Triboluminescenz ausüben. Zu solchen Gruppen gehören Hydroxyl, Carboxyl und namentlich der tertiär und secundär gebundene Stickstoff. Aufserordentlich häufig und in recht glänzender Form tritt das Phosphorescenzlicht beim Zerreiben und Zerstofsen der natürlichen krystallisirten Alkaloide auf.

Den Ausdruck „Anellirung" (von anellus = kleiner Ring) schlägt O. Hinsberg[3]), einer Anregung von J. Volhard folgend, vor, um kurz die Bindungsart zu bezeichnen, die z. B. in der gebräuchlichen Naphtalinformel zu Tage tritt: in ihr sind zwei Benzolkerne „anellirt"; im Anthrachinolin: drei Benzolringe mit einem Pyridinring u. s. w. Die „Anellirung" kann in drei Weisen geschehen: 1. Die Mittelpunkte der einzelnen Ringe liegen in einer Geraden (Anthracen); 2. sie liegen in den Ecken eines regulären Sechseckes (Phenanthren); 3. beide Arten sind combinirt (Naphtazin). Dies wird entsprechend den folgenden Formeln durch „linear", „angular" bezw. „linear-angular" ausgedrückt:

I.  II.  III. 

lin. ang. lin.-ang.

„Pentanthren" nennen C. Liebermann und Th. Lanser[4]) den Kern I:

I.  II. 

dessen Derivate aus Bromnaphtochinonacetessigester (II) und ähnlichen Gebilden entstehen.

Von Sauerstoffverbindungen sind folgende mit besonderen Namen bedacht worden:

---

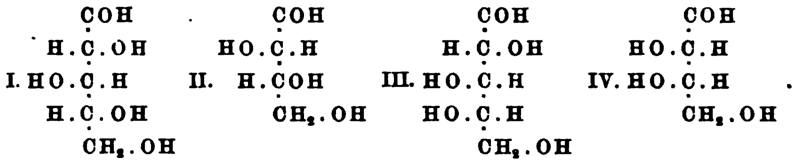
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 317, 268. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1820. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 319, 259. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1545.

Betit (von Beta = Rübe), das fehlende Mittelglied (II) zwischen Quercit (I) und Phloroglucit (III)

I. $C_6H_7(OH)_5$ II. $C_6H_8(OH)_4$ III. $C_6H_9(OH)_3$.

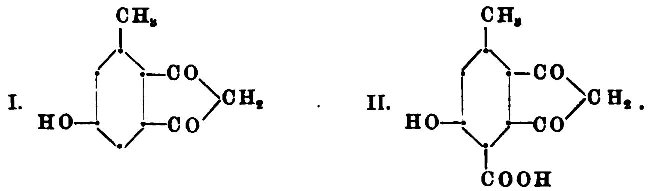
Der Körper wurde von E. O. von Lippmann[1]) aus Entzuckerungslaugen isolirt.

„l-Threose" (II) wird von O. Ruff[2]) nach Uebereinkunft mit L. Maquenne das neue durch Abbau der l-Xylose (I) gewonnene Isomere der l-Erythrose (IV) genannt. Letztere leitet sich bekanntlich von der l-Arabinose (III) ab:

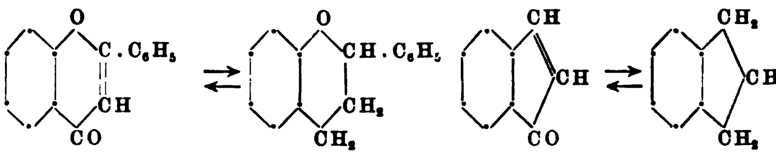


„Cellobiose" heifst ein Abbauproduct der Cellulose, das Zd. H. Skraup und J. König[3]) näher charakterisirt haben. Der Körper ist vermuthlich mit keiner der beiden beschriebenen Biosen identisch.

„Carminon" soll nach C. Liebermann und J. Landau[4]) der Rest des Cochenillesäurediketohydrindens minus einer Carboxylgruppe (I), Carminoncarbonsäure das betreffende Diketohydrinden (II) selbst genannt werden:



Für den aus Oxybenzalacetophenon und Natriumamalgam entstehenden Phenyldihydrocumaralkohol[5]) schlagen W. Feuerstein und A. Musculus[6]) den Namen „Flavan" vor, um die Beziehung zum Flavon bezw. Indan hervortreten zu lassen:

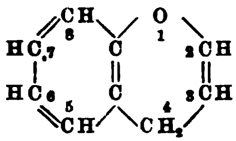


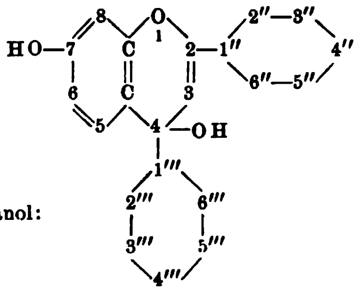
Flavon Flavan Indon Indan.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1161. — [2]) Ibid. 34, 1364. — [3]) Ibid. 34, 1115; Monatsh. f. Chem. 22, 1011. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2154. — [5]) C. Harries u. G. Busse, Ber. d. d. chem. Ges. 29, 379. — [6]) Ibid. 34, 412.

C. Bülow und H. Wagner[1]) nennen das Benzopyran (I) nunmehr „1,4-Chroman", lassen die zwiespältige Bezeichnung der Kohlenstoffatome der α- und γ-Pyronringe mit α, β und γ überhaupt fallen und führen die den Formeln eingeschriebenen Zahlen zur Bezeichnung der Substitutionsorte ein:

I. 

II. 

2,4-Diphenyl-7-oxy-1,4-Chromanol:

Eine Discussion über die Bezifferung der Cumaronderivate hat zwischen R. Störmer[2]) und H. Simonis[3]) stattgefunden.

Nach F. Kunckell[4]) soll in Analogie von „Phenacyl" (I) der Rest (II) „Phenacal" genannt werden:

I. $C_6H_5—CO—CH_2—$ II. $C_6H_5—CO—CH=$.

Die Nomenclatur der sauren Ester unsymmetrischer Dicarbonsäuren soll unter Berücksichtigung der von Brühl, Wegscheider und Anschütz angenommenen Systeme nach J. J. Sudborough[5]) in folgender Weise geregelt werden: Als α-Ester wird der mit der höheren, als β-Ester der mit der kleineren Esterificationsconstante bezeichnet. Danach erhalten ähnlich constituirte Ester gleiche Bezeichnung. Es befindet sich in der That bei vielen der einfacheren Säuren der die Symmetrie aufhebende Substituent X in α-Stellung zur alkylirten Carboxylgruppe:

α. X—CH—CO—O—R, | CH_2—CO—O—H β. X—CH—CO—O—H, | CH_2—CO—O—R.

Auch bei Stickstoffverbindungen machte sich das Bedürfnifs nach Verbesserungen der Benennung geltend.

„Glycyl" soll nach E. Fischer und E. Fourneau[6]) der Rest des Glycins (I) genannt werden, so dafs das erste Spaltungsproduct (II) des Glycinanhydrids den Namen „Glycylglycin" erhält:

I. $NH_2—CH_2—CO—$ II. $NH_2—CH_2—CO—NH—CH_2—COOH$.

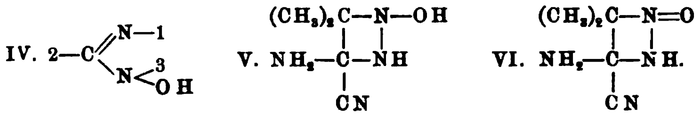
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1190. — [2]) Ibid. 34, 1148. — [3]) Ibid. 34, 781. — [4]) Ibid. 34, 641. — [5]) Proc. Chem. Soc. 17, 43. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2869.

„Oxyamidine“ nennt H. Ley[1]) die III. Classe der Acylhydroxylamine:

$$\text{I. } R-C\begin{smallmatrix}\nearrow NH-R' \\ \searrow N-OH\end{smallmatrix} \quad \text{II. } R-C\begin{smallmatrix}\nearrow NR' \\ \searrow NH-OH\end{smallmatrix} \quad \text{III. } R-C\begin{smallmatrix}\nearrow NR' \\ \searrow NR''-OH.\end{smallmatrix}$$

Zur Bezeichnung der Substitutionsorte wird das folgende Schema (IV) vorgeschlagen:



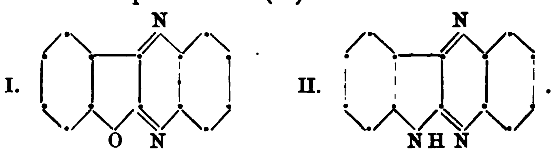
„Porphyrexin“ (V) nennen O. Piloty und B. Graf Schwerin[2]) eine Base, die bei der Oxydation zu einer dem Murexid ähnlichen rothen Säure (VI), dem „Porphyrexid“, führt, in der, wie die Formel zeigt, vierwerthiger Stickstoff als Ringglied angenommen wird.

Als „Isodiazomethanderivate“ sollen nach A. Hantzsch[3]) die Abkömmlinge der mit dem echten Diazomethan (I) isomeren Verbindung (II) bezeichnet werden. Das freie Isodiazomethan konnte nicht isolirt werden, da es sehr leicht, vielleicht spontan, in Blausäure, Ammoniak und Stickstoff zerfällt (III):



E. Bamberger und E. Demuth[4]) wünschen, dafs für die Atomgruppe (N_3) nicht, wie im Beilstein'schen Handbuch, der Ausdruck „Triazo“, sondern der Name „Azido“ angewendet wird: in consequenter Durchführung der von Curtius eingeführten Nomenclatur der Stickstoffwasserstoffsäurederivate.

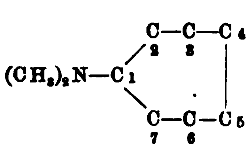
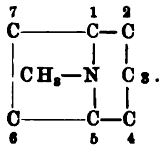
„Cumarophenazin“ nennen L. Marchlewski und J. Sosnowski[5]) die neue Ringcombination I, die im nahen Zusammenhang mit dem Indophenazin (II) steht:



Die Bezifferung der siebengliedrigen Tropanderivate nimmt R. Willstätter[6]) nach folgenden Schematen vor:

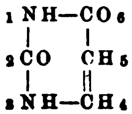
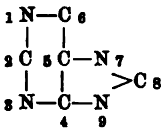
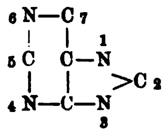
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2620. — [2]) Ibid. 34, 1870, 2354. — [3]) Ibid. 34, 2506. — [4]) Ibid. 34, 1310. — [5]) Ibid. 34, 1109. — [6]) Liebig's Ann. d. Chem. 317, 268.

Eine beklagenswerthe Verwirrung ist in der Purinbezifferung eingetreten.

Nach dem von Brühl, Hjelt und Aschan im Roscoe-Schorlemmer'schen Lehrbuche gemachten Vorschlage beziffert auch E. Fischer[1]) das Uracil (I) und dem entsprechend das Purin (II)[2]), während in der englischen Literatur in Folge eines von M. M. Richter in seinem Lexikon entwickelten, aber nicht consequent durchgeführten Schemas die Bezifferung nach (III) erfolgt:

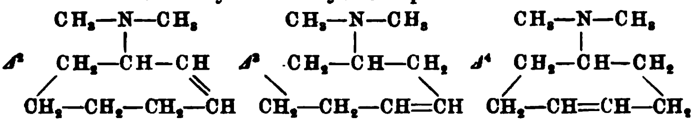
I.  II [2]).  III. 

Isomerie.

Das Interesse an den structurisomeren Körpern ist gegenüber dem an den speciellen Fällen der Tautomerie sowie der Stereoisomerie mehr und mehr in den Hintergrund getreten.

Die Bindungsisomerie im Siebenring der Tropangruppe wird durch folgende Tabelle R. Willstätter's[3]) illustrirt:

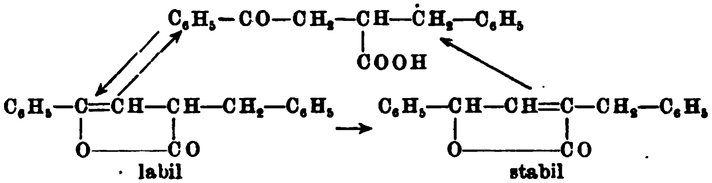
Dimethylaminocykloheptene



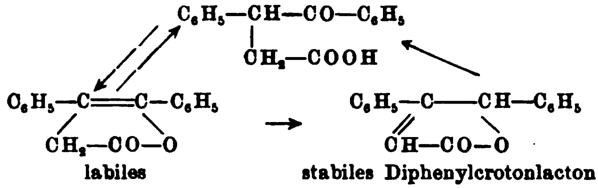
Siedep.	188°	188—189°	189°
$d\frac{14°}{4°}$	0,8842	0,8899	0,8866
Chloroplatinat schmilzt unter Zersetzung bei	177—178°	191—192°	178—179°
Chloraurat, Schmelzp. . . .	94—95°	etwa 79°	ölig
Pikrat, Schmelzp.	162—163°	157—158°	163—165°
Jodmethylat, Schmelzp . . .	162—163°	236—240°	226—227°

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3753. — [2]) Ibid. 30, 557. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 317, 301.

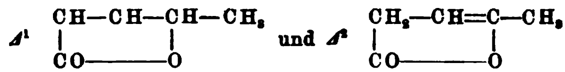
J. Thiele[1]) charakterisirte die bindungsisomeren ungesättigten Lactone. Wie früher für die Phenacylhydrozimmtsäure[2]):



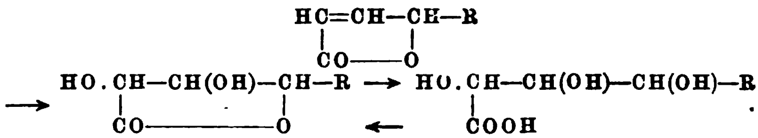
und die Desylessigsäure[3])



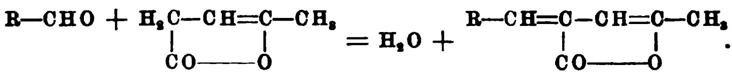
wurden von der Lävulinsäure aus:



zwei Angelicalactone erhalten. Die Δ^1-Crotonlactone geben bei der Oxydation mit Permanganat gesättigte Dioxylactone, die in normaler Weise zu Trioxysäuren gespalten und aus ihnen wieder dargestellt werden können:



Nur bei dem obigen Diphenyl-Δ^1-crotonlacton aus Desylessigsäure liefs sich die Hydroxylirung nicht ausführen. Die Δ^2-Crotonlactone geben keine isolirbaren Dioxylactone, sie sind dagegen, falls sie neben dem CO eine intacte CH_2-Gruppe haben, mit Aldehyden condensirbar:



Die Umlagerung der Δ^2- in die Δ^1-Form wird leicht durch alkalisch reagirende Amine bewirkt.

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 319, 144. — [2]) Ibid. 306, 176. — [3]) Ibid. 306, 194.

Als charakteristische Beispiele der O- bezw. N-Acidylisomerie seien die Indoxylderivate von D. Vorländer und B. Drescher[1]) angeführt:

N-Acetindoxyl (I) wird aus der Lösung von Indoxyl in Essigsäureanhydrid, O-Acetindoxyl (II), bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf eine alkalische, wässerige Indoxyllösung erhalten:

$$\text{I. } C_6H_4<\begin{matrix}N-CO-CH_3\\ \\ C-OH\end{matrix}\!\!\geqslant CH \qquad \text{II. } C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ \\ C-O-CO-CH_3\end{matrix}\!\!\geqslant CH$$

Schmelzp. 136°. Schmelzp. 126°.

Die symmetrische (I) und die unsymmetrische Form (II) der Phtalsäureanhydridabkömmlinge:

$$\text{I. } C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}>N-C_6H_5 \qquad \text{II. } C_6H_4<\begin{matrix}C{=}N-C_6H_5\\ \\ CO\end{matrix}>O$$

ist repräsentirt in dem bekannten Phtalsäurephenylimid (I), Schmelzp. 203°, und dem neuerdings von M. Kuhara und M. Fukui[2]) aus Phtalylchlorid und Anilin bei — 10° erhaltenen Isomeren (II), Schmelzp. 218°. Letzteres geht in ganz trockenem Zustande erhitzt in ersteres über. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak liefert I bekanntlich phenylphtalaminsaures Ammonium:

$$NH_4-O-CO-C_6H_4-CO-NH-C_6H_5,$$

während das neue Isomere theils unverändert bleibt, theils zu Anilin und Ammoniumphtalat gespalten wird:

$$C_6H_5-NH_2 + NH_4-O-CO-C_6H_4-CO-O-NH_4.$$

Barytwasser erzeugt nur mit I Phenylphtalaminsäure. Auch das entsprechende o-Tolylderivat wurde dargestellt, Schmelzp. 201°, das nach dreistündigem Schmelzen in die symmetrische Form überging:

$$C_6H_4<\begin{matrix}C{=}N-C_6H_4-CH_3\\ \\ CO\end{matrix}>O \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}>N-C_6H_4-CH_3.$$

Im Vorjahre[3]) wurden zwei „Triäthyloxamine“, $(C_2H_5)_3N:O$, beschrieben und der weiteren Aufklärung dieser „höchst unerwarteten Isomerie“ entgegengesehen. Es hat sich nun[4]) herausgestellt, dafs nur die von W. R. Dunstan und E. Goulding beschriebene Verbindung Anspruch auf die gegebene Bezeichnung hat, dafs dagegen der Bewad'sche Körper, wie inzwischen dieser Autor[5]) selbst nachgewiesen hat, als

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1854. — [2]) Amer. Chem. Journ. 26, 454. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 10 (1900), 128. — [4]) Chem. Soc. Journ. 79, 641. — [5]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 32, 455.

β-Aethyl-sec.-butylhydroxylamin $C_2H_5—N(OH)—CH(CH_3)—C_2H_5$

aufzufassen ist.

Stereoisomerie.

I. Typus des asymmetrischen Kohlenstoffatoms.

a) Optisch-active Körper.

An einer Reihe von Campherderivaten, activen und racemischen, konnten J. Minguin und E. G. de Bollemont[1]) folgende Beziehungen zwischen der activen und der racemischen Form beobachten. Im Allgemeinen waren die Krystallformen verschieden (ausgenommen: Brombenzyliden- und Anisalcampher). Meist sind die racemischen Formen, deren Schmelzpunkte unter denjenigen der activen Formen liegen, in Alkohol, Aether, Benzol und Toluol leichter löslich als die letzteren. Besitzt die racemische Form eine andere Krystallform als die active, so beginnt das Gemisch unterhalb des Schmelzpunktes der niedrigst schmelzenden Componente zu schmelzen. Die auf kryoskopischem Wege bestimmten Molekulargewichte der racemischen Verbindungen waren bei einer Concentration von $^1/_{10}$ Mol. auf 1000 ccm Benzol und selbst in möglichst concentrirter Lösung ohne Ausnahme gleich denjenigen der activen Formen.

Das d-l-Hydrindamin hatte sich bisher trotz Anwendung verschiedener optisch-activer Säuren nicht in seine Antipoden spalten lassen. Die verschiedenen Salz-Fractionen erwiesen sich als identisch, so dafs ein Umwandlungsverhältnifs (B = Base; S = Säure):

$$(d—B, d—S)(l—B, l—S) \rightleftarrows (d—B, l—S)(l—B, d—S)$$

zu bestehen scheint. Als aber die Base mit d-l-Phenylchloracetylchlorid combinirt wurde, erhielten F. S. Kipping und H. Hall[2])

$$C_6H_5—CHCl—CO—NHC_9H_9,$$

zwei Repräsentanten der gezeichneten Formel: Schmelzp. 150 bis 151° und 124 bis 125°. Es waren also die Isomeren hier in Lösung nicht wechselseitig in einander überführbar und ihre Bildung zeigte, dafs die Base äufserlich compensirt ist. Es scheint also in Fällen, wo die optische Spaltung versagt, durch die Bildung zweier inactiver Derivate, die Asymmetrie des fraglichen Körpers nachgewiesen werden zu können. Vermuthlich gelingt dann die Trennung in die optischen Antipoden, wenn man statt der d-l-Form die activen Formen der betreffenden Säurechloride verwendet.

[1]) Compt. rend. 132, 1573. — [2]) Chem. Soc. Journ. 79, 430.

W. Markwald und A. Mc Kenzie[1]), die die Esterificirung von Stereoisomeren fortgesetzt haben, um die Brauchbarkeit der Reaction zur optischen Spaltung darzuthun, haben neuerdings[2]) die 3-Nitrophtalsäure benutzt, um aus dem nach Le-Bel-Roger vorbehandelten Handels-Amylalkohol den reinen optisch-activen Alkohol zu gewinnen. Aus 224 g Rohproduct wurden 78 g reiner activer 1-Amyl-3-nitrophtalsäure erhalten:

$C_6H_3 \begin{cases} NO_2 \\ CO.OH \\ CO.O.C_5H_{11} \end{cases}$ $[\alpha]_D = +6{,}5$ bei 17° in Aceton; Schmelzp. 113,5 bis 114,5°.

Der bei der Verseifung gewonnene Amylalkohol sott bei 128°, hatte das spec. Gew. 0,816 bei $\frac{20^0}{4^0}$ und $[\alpha]_D = -5{,}90$ bei 20°.

Vom Isoamylalkohol unterscheidet er sich sehr charakteristisch durch den Geruch; er reizt nicht zum Husten, scheint aber stärker zu betäuben.

Unter den Glycerinderivaten nimmt neben den Fetten besonders das Lecithin unser Interesse in Anspruch. C. Ulpiani[3]) ist es neuerdings geglückt, vom aus dem Eidotter isolirten Lecithin die optische Activität nachzuweisen, indem er die Strecker'sche Chlorcadmium-Lecithinverbindung vom Schmelzp. 199 bis 200° unter allmählichem Zufügen von Alkohol in Schwefelkohlenstoff löste und dabei folgende Zahlen ermittelte:

$[\alpha]_D = 11{,}41^0$ bei 24 bezw. 26°, $c = 0{,}9968$ bezw. 1,9936
$[\alpha]_D = 11{,}29^0$ bei 24° $c = 3{,}0224$.

Das specifische Rotationsvermögen nimmt demnach mit wachsender Concentration ab. Die optische Activität des Lecithins bringt der Verfasser mit der ersten (asymmetrischen) Formel in Einklang:

I. $CH_2—O—R$ | $CH—O—R$ | $CH_2—O—$Phosphor-Cholinrest

II. $CH_2—O—R$ | $CH—O—$Phosphor-Cholinrest. | $CH_2—O—R$

Natürlich kann auch ein Lecithin der II. Formel optisch-activ sein, wenn nämlich die Fettsäurereste R (Elayl, Palmityl) unter einander verschieden sind.

Aus der Acetbromglucose, die W. Königs und E. Knorr[4]) aus 1 Mol. Traubenzucker und 5 Mol. Acetylbromid gewonnen haben:

$O \begin{cases} CHBr \\ [CH(O.CO.CH_3)]_2 \\ CH.CH(O.CO.CH_3).CH_2.O.CO.CH_3 \end{cases}$ Schmelzp. 89°, rechtsdrehend,

wurden folgende Derivate dargestellt:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 469. — [2]) Ibid. 34, 486; vergl. R. Wegscheider, daselbst S. 680. — [3]) Atti R. Accad. dei Lincei Roma 10, I, 368. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 958.

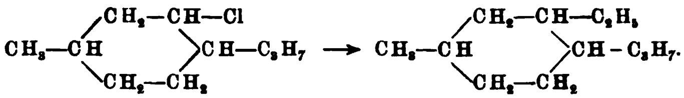
+ Pentacetylglucose, Schmelzp. 131°, $C_6H_7O(O.CO.CH_3)_4.O.CO.CH_3$,
+ Phenylglucosid, Schmelzp. 171°, $C_6H_7O(OH)_4.O.C_6H_5$,
— Tetracetyl-β-methylglucosid, Schmelzp. 105°, $C_6H_7O(O.CO.CH_3)_4.O.CH_3$,
— Tetracetyl-β-äthylglucosid, Schmelzp. 107°, $C_6H_7O(O.CO.CH_3)_4.O.C_2H_5$,
— β-Methylglucosid, Schmelzp. 104 bis 105°, $C_6H_7O(OH)_4.O.CH_3$,
— β-Aethylglucosid, syrupförmig, $C_6H_7O(OH)_4.O.C_2H_5$,
+ Acetonitroglucose, Schmelzp. 151°, $C_6H_7O(O.CO.CH_3)_4.O.NO_2$.

Die gleichen Autoren beschrieben folgende Galactosederivate:

+ Pentacetylgalactose, Schmelzp. 142°, $C_6H_7O(O.CO.CH_3)_4.O.CO.CH_3$,
+ Acetonitrogalactose, Schmelzp. 93 bis 94°, $C_6H_7O(O.CO.CH_3)_4.O.NO_2$,
— Tetracetyl-β-methylgalactosid, Schmelzp. 93 bis 94°, $C_6H_7O(O.CO.CH_3)_4.O.CH_3$,
+ β-Methylgalactosid, Schmelzp. 175°, $C_6H_7O(OH)_4.O.CH_3$.

Einige charakteristische Beispiele activer Körper mit dem asymmetrischen Kohlenstoffe als Ringglied mögen dieses Capitel, in dem noch Vieles von Terpen- und Campherderivaten zu erwähnen wäre, schliefsen:

N. Kursanoff[1]) hat das gegen kochende Aetzlauge beständige Menthylchlorid ($[\alpha]_D = - 50^0\ 56'$) durch Zinkäthyl in Aethylmenthan verwandelt:



In diesem Methyläthylisopropylcyklohexan, Siedep. 209 bis 210°, $[\alpha]_D = - 12^0\ 15'$, dürfte das erste Beispiel eines optischactiven Naphtens vorliegen.

Die ausführlichen Studien Zd. H. Skraup's[2]) über die Isomeren des Cinchonins und deren Umlagerungsverhältnisse eignen sich leider nicht zur Wiedergabe im Auszug. Wir müssen uns daher hier auf folgende allgemeinere Bemerkungen beschränken. Die Basen Cinchonin, α- und β-Isocinchonin und Allocinchonin lassen sich in verschiedener Weise in einander verwandeln. Wenn dabei Energieaustritt stattfindet, so sind sie in der Reihenfolge Cinchonin, α-, β-Isocinchonin als Glieder einer metastabilen Reihe anzusehen. Das Allocinchonin unterscheidet sich von den isomeren Basen durch eine sprungweise Aenderung seiner Eigenschaften. $[\alpha]_D$ beträgt beim Cinchonin + 230°, fällt beim α-Isocinchonin auf + 50°, beim β-Isocinchonin auf — 50° und steigt bei der Allobase wieder auf + 160°. Eine gleiche sprungweise Aenderung zeigt die Löslichkeit in Aether und in Alkohol.

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 318, 342. — [2]) Monatsh. f. Chem. 22, 171, 253.

b) Optisch-inactive Körper.

Die Trennung des 2,5-Dibromhexans in die beiden inactiven Stereoisomeren (eine racemische und eine Mesoform) erzielten J. Wislicenus und O. Mohr[1]) durch Ausfrieren.

I. $CH_3-\overset{H}{\underset{Br}{C}}-CH_2-CH_2-\overset{H}{\underset{Br}{C}}-CH_3$, monokline Krystalle, Schmelzp. 38,2°[2]),

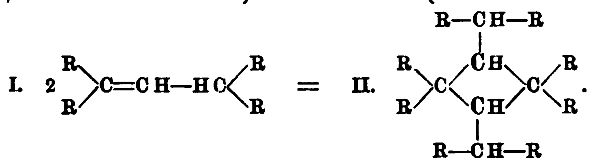
II. $CH_3-\overset{H}{\underset{Br}{C}}-CH_2-CH_2-\overset{Br}{\underset{H}{C}}-CH_3$, Oel, Siedep. 94° bei 13 bis 14 mm.

Bei der Umsetzung mit Dinatriummalonsäureester ergaben sich die entsprechenden Derivate der cis(I)- resp. trans(II)-Dimethylcyclopentandicarbonsäure:

I. $\begin{matrix} CH_2-CH-CH_3 \\ | \qquad\qquad >C(COOH)_2 \\ CH_2-CH-CH_3 \end{matrix}$ Schmelzp. 75 bis 77°.

II. $\begin{matrix} CH_2-CH-CH_3 \\ | \qquad\qquad >C(COOH)_2 \\ CH_2-C(CH_3)H \end{matrix}$ Schmelzp. 204 bis 205°.

Eine analoge cis-trans-Isomerie scheint auch den beiden polymeren Formen (II) des Dicarboxylglutaconsäureesters (I) zu Grunde zu liegen, die M. Guthzeit[3]) beobachtete: ($R = CO-O-C_2H_5$)



Der ölige Ester I gab mit Piperidin rhomboëderartige Krystalle vom Schmelzp. 102 bis 103°. Als diese in Benzollösung mit Piperidin stehen gelassen wurden, entstanden Krystallblättchen vom Schmelzp. 87 bis 88°; beide Formen hatten das der Formel II entsprechende Molekulargewicht und wurden durch Natriumäthylat wieder in das monomere I zurückverwandelt.

Wir haben im Vorjahre[4]) das eigenthümliche Verhalten der Cineolsäure (I) erwähnt und dabei darauf hingewiesen, dafs bisher nur wenige Fälle studirt sind, in denen der asymmetrische Kohlenstoff mit dem als Ringglied fungirenden Sauerstoff verbunden ist. Diese Art Bindung (nicht, wie durch ein Uebersehen bei der Correctur stehen blieb, die Cineolsäure) ist be-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 807, 2565. — [2]) Vergl. N. J. Demjanoff, Chem. Centralbl. 61, I, 521. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 676. — [4]) Siehe dieses Jahrb. 10, 132 (1900).

kanntlich ein integrirender Bestandtheil des natürlichen Cineols. Sie findet sich auch in den Cinensäuren (II), die früher Cinolensäuren genannt wurden [1]). Letztere wurden nun zu einer einzigen Dioxysäure, der Cinogensäure (III), gespalten und damit die cis-trans-Isomerie erwiesen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CH_3\\ HO.CO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ O{-}C(CH_3)_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\ COOH\end{matrix}\qquad \text{II.}\quad \begin{matrix}CH_3\\ H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ O{-\!-}C(CH_3)_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\ COOH\end{matrix}$$

$$\text{III.}\quad \begin{matrix}CH_3\\ H\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\ OH\ HC(CH_3)_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\ COOH\end{matrix}$$

Die beiden Formen des Schemas II sind durch H. Rupe und M. Ronus [2]) folgendermafsen charakterisirt worden: α) Schmelzpunkt 83 bis 84°, geht beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Rohr in β) über; letztere ist die stabile Form, Siedep. 122 bis 123° bei 10 mm; sie kann direct aus Cineolsäure (I) und Schwefelsäure erhalten werden. Wird die Cineolsäure mit Wasser unter Druck erhitzt, so bildet sich die Cinogensäure (III), Schmelzp. 104,5 bis 105°; dieselbe Säure entsteht aus beiden Cinensäuren und wird durch Destillation im Vacuum in die α-Cinensäure (II) zurückverwandelt.

II. Typus der Aethylenbindung.

Zu den noch recht seltenen Beispielen der cis-trans-Isomerie, bei denen die Farbe der beiden Formen verschieden ist, gehören die beiden Benzaldesoxybenzoine, die H. Stobbe und K. Niedenzu [3]) dargestellt haben. Die farblose, aus Chlorbenzyldesoxybenzoin entstehende Form giebt bei der Umlagerung gelbe Säulen oder farblose Nadeln, die sich nach längerem Stehen in die gelben Säulen verwandeln. Je nach der Art des Abkühlens der Lösungen kann man die eine Form in die andere überführen:

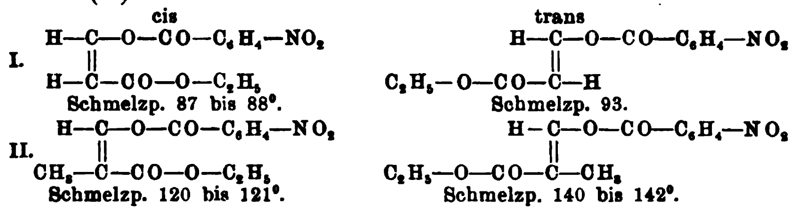
$$\begin{matrix}C_6H_5{-}C{-}H\\ \Vert\\ C_6H_5{-}C{-}CO{-}C_6H_5\end{matrix}\quad\rightleftarrows\quad\begin{matrix}C_6H_5{-}C{-}H\\ \Vert\\ C_6H_5{-}CO{-}C{-}C_6H_5.\end{matrix}$$

Eine gröfsere Studie von A. Michael [4]) beschäftigt sich mit den drei stereoisomeren Zimmtsäuren. Die Isozimmtsäure, Schmelzp. 36 bis 37°, wird dabei als ein selbständiges Individuum aufgefafst und ebenso wie die Allosäure durch Löslichkeitsbestimmungen und Salze charakterisirt. Es drängt sich nun die Frage auf, die auch Liebermann schon behandelt hat: Wie sind diese Isomeren sterisch zu formuliren? Die Reactionen lassen es

[1]) Chem. Centralbl. 69, II, 1055. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2191. — [3]) Ibid. 34, 3897. — [4]) Ibid. 3640—3666.

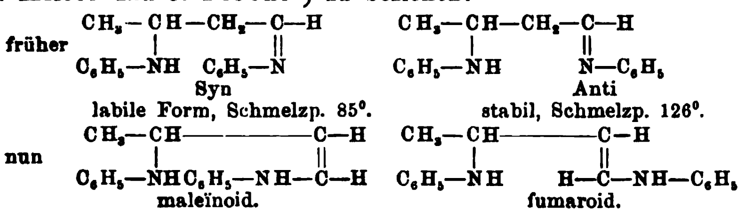
unentschieden, welche Form fumaroid, welche maleïnoid ist. Der Autor vertritt die Ansicht, dafs der stereochemische Verlauf beim Uebergang von ungesättigten zu gesättigten Körpern, sowie bei den umgekehrten Processen von den in Thätigkeit tretenden Kräften abhängt, und nicht nur eine Function der in der Molekel vorhandenen Atome, sondern auch des angreifenden Reagens ist. Dagegen sind die Erscheinungen der optischen Activität qualitativ nur insofern von den betheiligten chemischen Kräften abhängig, als diese Kräfte von verschiedener Gröfse sein müssen. Es handelt sich daher um die Folgen der chemisch-mechanischen Wirkung oder Tension von vier asymmetrischen Kräften auf ein Atom (Kohlenstoff, Schwefel, Zinn). Hier bewährt sich die stereochemische Hypothese, während sie für die zuerst geschilderten Verhältnisse versagt.

Die beiden folgenden Beispielspaare sollen illustriren, dafs man die von der Le-Bel-van't Hoff'schen Hypothese geforderten beiden Fälle der Enolformen in Derivaten fixiren kann. W. Wislicenus und W. Bindemann[1]) beschreiben die p-Nitrobenzoate des Formylessigesters (I), Ersterer und Ch. Wolff[2]) die entsprechenden Derivate des Formylpropionsäureäthylesters (II):



Die cis-Formen entstehen aus der festen Natriumverbindung des Esters, die trans-Formen dagegen bei der Einwirkung von p-Nitrobenzoylchlorid auf die wässerige oder schwach alkalische Lösung des Natriumsalzes der Ester.

Auf den Typus der Aethylenbindung sind nach neueren Studien von A. Eibner[3]) die vermeintlichen Anilderivate von W. v. Miller und J. Plöchl[4]) zu beziehen:



[1]) Liebig's Ann. d. Chem. **316**, 27, 37—39. — [2]) Ibid. **316**, 333. — [3]) Ibid. **318**, 58. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2020; **27**, 1299.

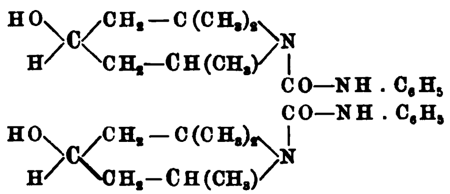
Mit letzterer Auffassung ist auch gut vereinbar, dafs die stabile Form unzerzetzt destillirt, während die labile unter Abspaltung von Anilin in Chinaldin übergeht. — Sind nun auch diese Anilin-, sowie die seiner Zeit beschriebenen o-Toluidinderivate nicht mehr als Repräsentanten der Typen



aufzufassen, so meint Eibner, dafs derartige einfachere Isomere doch existiren könnten. Als Bedingung hierzu käme aber aufser den chemischen Gegensätzen besonders das Moment der statischen Wirkung der Massen in Betracht. Je verschiedener die Massen dieser Gruppen, die die Stereoisomerie hervorrufen sollen, sind, desto weniger dürften die beiden möglichen Configurationen auftreten, da die gröfsere Gruppe stets orientirend auf die kleinere wirken und sonach in solchem Falle nur eine Form beständig sein wird.

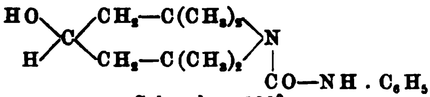
III. Typus des asymmetrischen Stickstoffs.

Stereoisomere Derivate des dreiwerthigen asymmetrisch mit drei Resten verbundenen Stickstoffatoms sind noch nicht mit Sicherheit bekannt. Nur bei gewissen Ringcombinationen in der Piperidin- und Piperazinreihe scheinen sie vorzukommen. So hält A. Ladenburg[1]) daran fest, dafs sein Isoconiin ein Individuum sei. Neuerdings bezog E. Groschuff[2]) zwei isomere Harnstoffe auf einen analogen Typus:

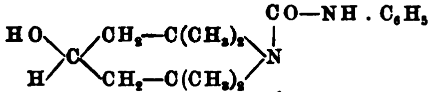


Die erstere Form entsteht aus α-Vinyldiacetonalkamin und Phenylisocyanat und schmilzt bei 136°. Anhaltendes Kochen in Benzol führt sie in das Isomere vom Schmelzp. 147° über. Man könnte zunächst meinen, die Isomerie beruhe auf einer Umlagerung des α-Vinyldiacetonalkaminrestes, der ja zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, es wurde aber ein analoges Isomerenpaar auch in den Phenylcyanaten des Triacetonalkamins gefunden:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3416. — [2]) Ibid. 34, 2974.

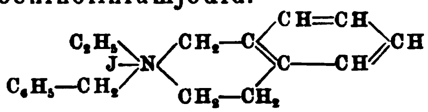


Schmelzp. 129°.



Schmelzp. 138°.

Vom fünfwerthigen Stickstoff ist zunächst zu berichten, dafs E. Wedekind und R. Oechslen[1]) das Benzyläthyltetrahydrochinoliniumjodid:

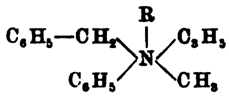


Monokline Tafeln. Zersetzungsp. 133°.

nur in einer Form erhielten, gleichgültig, ob sie Benzyljodid an Aethyl- oder Aethyljodid an Benzyltetrahydrochinaldin addirten.

Bei der Seltenheit der optisch-activen Ammoniumderivate verdienen die neueren Mittheilungen von W. J. Pope und A. W. Harvey[2]) über Derivate des

Benzylphenylallylmethylammoniums:



ein besonderes Interesse. Es wurden beschrieben:

R	Schmelzp.	[M]D
d-Base-d-Camphersulfonat	171—173°	+218,1°
l-Base-l-Camphersulfonat	171—173°	—210,6°
Jodide	147°	+ 55,2
	147°	— 53,4°
Bromide	165—167°	+ 64,1°
	166—168°	— 65,0°
d-Nitrat	164—165°	+165,3°
J-HgJ_2	125—127°	+ 24,4
		— 23,0.

Der Umstand, dafs bei der Bildung des Quecksilberjodiddoppelsalzes aus dem d- oder l-Jodid die optische Activität erhalten bleibt, befestigt die Verfasser in ihrer Ansicht, dafs auch in den Verbindungen des Ammoniumquecksilberjodidtypus der Stickstoff noch fünfwerthig ist. Aus obigen Zahlen der Camphersulfonate berechnet sich für die Benzylphenylallylmethylammoniumione

[M]D zu + 166,4 bezw. — 159,0°.

Die obigen Derivate sind von den asymmetrischen Kohlen-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3991. — [2]) Chem. Soc. Journ. **79**, 828.

stoffverbindungen gänzlich dadurch unterschieden, dafs sie Elektrolyte sind und als solche in wässeriger Lösung elektrolytische Dissociation unter Bildung eines optisch-activen Ions erleiden, dessen „getrennte Werthigkeit“ an das asymmetrische Atom „gebunden“ ist. Hierbei tritt also keine Inversion ein. Die Jodide werden in Chloroformlösung nach dreitägigem Stehen oder beim Erwärmen inactiv, krystallisiren aber aus Alkohol, ohne Inversion zu erleiden. Aehnlich verhalten sich die Bromide, nur geht die Inversion in Chloroform weniger schnell vor sich. Die Inversion mufs auf eine Spaltung in tertiäre Base und Benzyljodid zurückgeführt werden, da das Product das äufserlich compensirte Jodid ist, das bekanntlich bei der Addition von Benzyljodid an Methylallylanilin entsteht.

IV. Typus der Gruppe C=N.

Während, wie oben beim Aethylentypus beschrieben, die stereoisomeren „Aethylidenaniline“ und „-o-toluidine“ zu streichen sind, berichteten A. Hantzsch und O. Schwab [1]) über zwei „Benzyliden-p-toluidine“, in denen möglicherweise die zwei Configurationen:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C-H & & C_6H_5-C-H \\ \| & \text{und} & \| \\ CH_3-C_6H_4-N & & N-C_6H_4-CH_3 \end{array}$$

vertreten sind. Es handelt sich um ein flüssiges labiles Product, das verschieden leicht in die krystallinische stabile Form vom Schmelzp. 35° übergeht.

F. Sachs [2]) hält das nur in einer Form auftretende Anil des Benzoylcyanids, gelbe Blätter, Schmelzp. 72°, deswegen für die Antiform (II)

$$\text{I.}\ \begin{array}{c} C_6H_5-C-CN \\ \| \\ C_6H_5-N \\ \text{Syn} \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{c} C_6H_5-C-CN \\ \| \\ N-C_6H_5 \\ \text{Anti} \end{array} \qquad \text{III.}\ \begin{array}{c} C_6H_5-C-CN \\ \| \\ C_6H_5-C-C_6H_5 \end{array}$$

weil es analog dem Nitril III [3]) infolge „sterischer Verhinderung“ sich durch Schwefelsäure nicht in das entsprechende Säureamid verwandeln lasse.

Sicherer als obiger Stereotypus ist der der Hydrazone erkannt. So haben neuerdings E. Bamberger und O. Schmidt [4]) Derivate vom Nitroformaldehyd beschrieben:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 822. — [2]) Ibid. 34, 501. — [3]) G. Heyl und V. Meyer, ibid. 28, 1798. — [4]) Ibid. 34, 574, 2003.

$$\alpha\quad \begin{array}{l} H-C-NO_2 \\ \quad\; \| \\ \quad N-NH-C_6H_5 \end{array} \qquad\qquad \beta\quad \begin{array}{l} NO_2-C-H \\ \qquad\; \| \\ \qquad N-NH-C_6H_5 \end{array}$$

α) orangerothe lange metallisch glänzende Prismen, Schmelzp. 74,5 bis 75,5°; β) goldgelbe kleine undurchsichtige Nädelchen, Schmelzp. 84,5 bis 85,5°. Die Selbstzersetzung der α-Form ist gröfser als die der β-Form.

Auch vom Valeraldehyd (statt H ist in obigen Formeln C_4H_9 zu setzen) wurden zwei Derivate: α-, Schmelzp. 51,5 bis 52°, orangeroth, β-, Schmelzp. 92,5 bis 93°, goldgelb, erhalten; ferner von den Benzoylformaldehyd-phenyl- und -nitro-phenylhydrazonen:

$C_6H_5-CO-CH{=}N-NH-C_6H_5$ und $C_6H_5-CO-CH{=}N-NH-C_6H_4-NO_2$.

Im letzteren Fall lieferte das orthonitro- zwei, metanitro-Derivat drei Modificationen, während das para-Nitrophenylhydrazon nur in einer Form beobachtet werden konnte.

W. Lax [1]) hat eine Anzahl Diazoniumsalze auf Cyanessigester einwirken lassen und durchweg die beiden Formen:

$$\begin{array}{r} NC-C-CO\,.\,OR \\ \| \quad\qquad \\ C_6H_5-NH-N \quad\qquad \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} NC-C-CO\,.\,OR \\ \qquad \| \\ \qquad N-NH-C_6H_5 \end{array}$$

aufgefunden.

Ferner hat M. Busch [2]) Stereoisomerie bei Hydrazonen der Dithiokohlensäureester beschrieben:

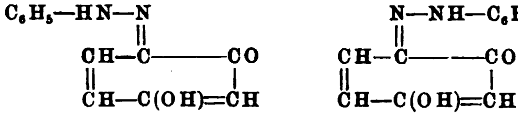
$$\begin{array}{l} R''S-C-SR' \\ \qquad \| \\ \qquad N-NH-C_6H_5 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} R'S-C-SR'' \\ \qquad \| \\ \qquad N-NH-C_6H_5. \end{array}$$

Soweit die Erfahrungen reichen, weisen die verschiedenen Modificationen in ihrem chemischen Verhalten keine, in ihren Eigenschaften keine erheblichen Unterschiede auf, selbst die Schmelzpunkte liegen meist nahe zusammen, jedoch sind die Isomeren in Krystallform und Farbe so verschieden, dafs ihre Erkennung und Unterscheidung durchaus keine Mühe macht. Dieser Befund stimmt mit unseren seitherigen Erfahrungen auf stereochemischem Gebiet insofern trefflich überein, als im Allgemeinen mit der Aehnlichkeit der die Asymmetrie bedingenden Gruppen auch eine gröfsere Aehnlichkeit der betreffenden Raumisomeren Hand in Hand zu gehen pflegt. Die Körper erscheinen wenig zur Umlagerung geneigt, eine besonders begünstigte Form hat sich nicht mit Sicherheit erkennen lassen. Merkwürdigerweise soll Thierkohle (allerdings unter grofsen Verlusten an Substanz) in siedender alkoholischer Lösung die räumliche Verschiebung der Atome einleiten.

---

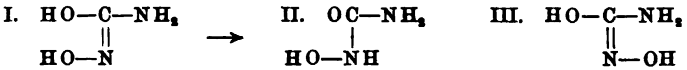
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 63, 1. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1119.

Auf die beiden Formen:



führen W. R. Orndorff und E. D. Thebaud[1]) die beiden Modificationen des Benzol-4-azoresorcins, Schmelzp. 161° und 170°, zurück, die W. Will und W. Pukall[2]) beschrieben haben. Die Stereoisomerie zeigt sich auch in den Derivaten. So konnten vom Diacetylproduct röthlich gelbe, Schmelzp. 106°, und gelbe Nadeln, Schmelzp. 104°, vom Monoäthylester bräunlichrothe Nadeln, Schmelzp. 77°, und lange gelblichrothe Krystalle vom Schmelzp. 88° erhalten werden. In dem geringen Unterschiede in den Eigenschaften wird man unwillkürlich an das eben von M. Busch Mitgetheilte erinnert.

Als ein Beitrag zur Oxim-Isomerie kann die Bobachtung von L. Francesconi und A. Parrozzani[3]) aufgefafst werden, der zufolge der Hydroxylharnstoff von W. F. C. Dresler und R. Stein[4]) die Synform I darstellt, die sich zu II tautomerisirt, während das neue Isomere, das neben I aus Kaliumcyanat und Hydroxylaminchlorhydrat entsteht, die Antiform III repräsentirt:

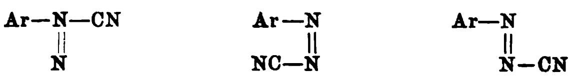


Hydroxylharnstoff, Schmelzp. 139 bis 140°. — Isohydroxylharnstoff, Schmelzp. 70 bis 72°.

Eisenchlorid färbt I bezw. II blau, III flüchtig rosa. Die Isoform verwandelt sich beim Erhitzen der alkoholischen Lösung in die andere. Sie reducirt in der Kälte Fehling'sche Lösung. Acetylchlorid erzeugt den Diacetylisohydroxylharnstoff vom Schmelzp. 105 bis 106°. Alkoholisches Kali liefert Kaliumoxyfulminat CO_2NK, Krystalle, deren Leitfähigkeit bestimmt wurde.

V. Typus der Gruppe N=N.

Diazocyanide sind bekanntlich nach A. Hantzsch in drei Isomeren möglich:



Diazoniumcyanide — Syndiazocyanide — Antidiazocyanide.

---

[1]) Amer. chem. Journ. 26, 159. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1119. — [3]) Gazz. chim. ital. 31, II, 334. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 150, 242.

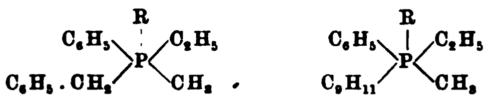
Die Syn- und Antikörper sind, wie früher mitgetheilt, in festem Zustand isolirt, die Diazoniumcyanide bisher aber nur als in verdünnten wässerigen Lösungen existirend nachgewiesen worden. In fester Form wurden nur die complexen Diazoniumsilbercyanide dargestellt. Neuerdings haben H. Euler und A. Hantzsch [1]) durch Anwendung niedriger Temperatur (feste Kohlensäure und Aether) und Blausäureüberschufs aus Anisoldiazoniumhydrat:

$$CH_3 . O . C_6H_4 . N_2OH + HCN = H_2O + CH_3 . O . C_6H_4 . N_2 . CN$$

ein festes Diazoniumcyanid als Hydrat ($+ 2 H_2O$) in Form farbloser würfelähnlicher Krystalle erhalten. Nach der molekularen Leitfähigkeit 88 bei 18° und v_{100} ist der Körper dem Kaliumcyanid elektrochemisch an die Seite zu stellen. — Es sind somit die drei den obigen Symbolen entsprechenden Repräsentanten bekannt.

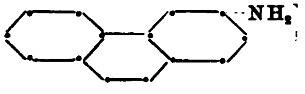
VI. Typus des asymmetrischen Phosphors.

A. Michaelis [2]) versuchte die folgenden Salze (R = Jod bezw. Chlor)



zu activiren, da aber diese Phosphoniumverbindungen in wässeriger Lösung auf die Pilzculturen hemmend wirkten und krystallisirte Salze mit activen Säuren, wie Weinsäure, nicht erhalten werden konnten, so blieben die Versuche vorläufig resultatlos.

Ehe wir zur Tautomerie übergehen, wollen wir noch einer der weiteren Aufklärung bedürftigen Isomerie gedenken, die A. Werner und J. Kunz [3]) bei dem zuerst von G. A. Schmidt [4]) erhaltenen 3-Amidophenanthren beobachteten:



α) Schmelzp. 143°,
β) Schmelzp. 87,5°.

Aus Phenanthrol und Ammoniak entsteht α; aus dessen Acetylproduct (Schmelzp. 200 bis 201°) entsteht β, welches das gleiche Acetylderivat liefert. Aus ihren gut krystallisirenden Salzen werden beide Basen unverändert zurückerhalten.

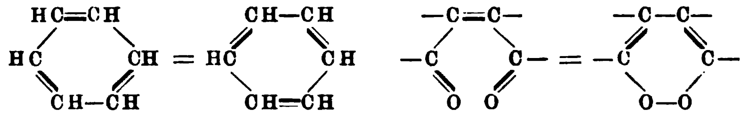
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4166. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 315, 58. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2525. — [4]) Ibid. 12, 1158. Vergl. J. Schmidt, ibid. 34, 3531.

Tautomerie.

C. Laar, dessen Versuche einer Systematik der Structurisomerie wir früher[1]) besprochen hatten, machte nach längerer Pause einige Bemerkungen über tautomere Atomgruppen[2]). Hierbei gelangte er unter Berücksichtigung der Thiele'schen Hypothese über Partialvalenzen[3]) und einer neueren These von D. Vorländer[4]) über die Constitutionsformeln der Säuren schliefslich zu folgenden gegenseitigen Beziehungen der verschiedenen Erscheinungsformen der Tautomerie.

I. Brühl's „Phasotropie" umfafst die ohne Wasserstoffwanderung vor sich gehenden Oscillationen in dem Benzolkern und analogen Ringgebilden. Hierzu gehören auch die chinoiden Verbindungen:



II. v. Pechmann's „virtuelle Tautomerie". Sie ist mit der Phasotropie als Tautomerie im engeren Sinne zusammenzufassen, da bei ihr Wasserstoff-Oscillationen und zwar nicht nur im flüssigen, sondern auch im festen Zustande angenommen werden: Amidine, Amidodiazole und analoge Körper.

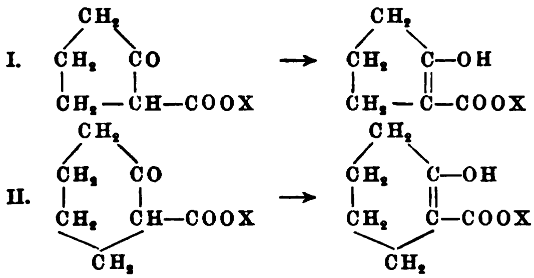
III. „Desmotropie" = „Allelotropie" (Knorr: Diacylbernsteinsäureester, Tribenzoylmethan) = „reciproke Isomerie" (Schaum) = „reale oder fixirbare Tautomerie" (Laar) = „functionelle" (v. Pechmann: Lactame, Lactime).

IV. „Pseudomerie", ein Grenzfall von Allelotropie (Knorr: Benzoyldiacylmethane). Sie ist von Claisen durch die „relative" Pseudomerie mit der Desmotropie verknüpft worden und von diesem gemeinschaftlich mit W. Wislicenus wurde für die Zusammenfassung von absoluter und relativer Pseudomerie der Ausdruck „Tropomerie" vorgeschlagen. A. Michael hat auch schon bemerkt, dafs die Wasserstoffverbindung, die einem unter „Merotropie" gebildeten Derivat analog constituirt gedacht wird, mit der stabilen Wasserstoffverbindung tautomer ist. Auf die genauere Exemplificirung der einzelnen Typen nach obigen Begriffen müssen wir hier verzichten. Wir hatten ja in den letzten zehn Jahren stets Gelegenheit, an dieser Stelle charakteristische Beispiele anzuführen. Bei der grofsen Bedeutung aber, die das „Tautomerie"-Problem für unser Bestreben hat, die Bahnen zu erforschen, auf denen sich die Atome innerhalb der Molekularsphäre bewegen, mufste obige Classification auch diesem Buche einverleibt werden.

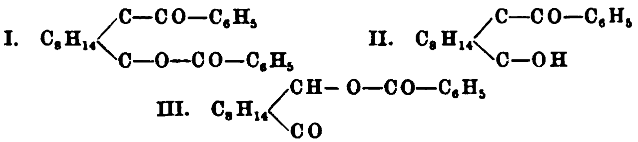
---

[1]) Siehe d. Jahrb. 3, 121 (1893). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3516. — [3]) Siehe d. Jahrb. 9, 134. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1632.

Der auffallende Unterschied, den cyklische β-Ketoncarbonsäureester (speciell in der Penta- und Hexamethylenreihe) zeigen gegenüber ihren Analogen mit offener Kette in Bezug auf die Acidität, soll nach W. Dieckmann[1]) mit der Begünstigung der Enolform durch die Ringschliefsung zusammenhängen. In ihrem Verhalten als tautomere Verbindungen scheinen die cyklischen β-Ketoncarbonsäureester vollkommen dem Acetessigester an die Seite zu treten und wie dieser allelotrope Gemische darzustellen. Eine Isolirung von Enol- und Ketoform ist aber nicht geglückt. Im Pentamethylenring (I) scheinen die Spannungsverhältnisse den Uebergang in die Enolform in höherem Grade zu begünstigen als im Hexamethylenring (II):



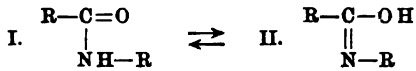
Beim Camphersystem hat M. O. Forster[2]) die beiden Formen in Gestalt der Benzoylderivate auf folgendem Wege fixirt: Das Natriumderivat des Camphers gab mit Benzoylchlorid in Toluollösung die Verbindung I:



Alkoholisches Kali erzeugte unter Hydrolyse die Enolform des α-Benzoylcamphers II: Octaëder, Schmelzp. 89°, $(\alpha)_D = + 281{,}1°$ in 2proc. Chloroformlösung, löslich in Sodalösung; Eisenchlorid färbt purpurn. Concentrirte Schwefelsäure und kochende Ameisensäure lagerten in die Ketoform III um: Prismen, Schmelzp. 87 bis 88°, $(\alpha)_D = + 125{,}0°$ in 2proc. Chloroformlösung. Gegen Eisenchlorid ist die alkoholische Lösung anfangs indifferent, bald aber entsteht eine grüne Farbe, die endlich in blauviolett übergeht. Durch Schmelzen geht die Ketoform in die Enolform über, wobei die specifische Drehung der Chloroformlösungen allmählich steigt, bis der Werth $(\alpha)_D = + 216°$ erreicht ist.

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 317, 31. — [2]) Journ. Chem. Soc. 79, 987.

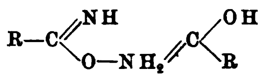
Die von Eschweiler[1]) entdeckte Isomerie der Amide:



gehörte streng genommen in das Capitel der Tautomerie. Es war daher auffallend, dafs Umwandlungen im Sinne der Pfeile, wie sie ja die realisirten Tautomeriefälle so leicht zeigen, bei dieser Körperclasse nicht auftraten. A. Hantzsch und E. Vögelen[2]) fanden die Imidohydrine (II), die als die labilen Gebilde aufzufassen wären, in wässeriger Lösung fast ebenso beständig, wie die echten Säureamide (I). Beim näheren Studium hat sich nun ergeben, dafs es sich hier gar nicht um Tautomerie, sondern um

Polymerie

handelt. Die Körper sind nämlich bimolekular und die Molekulargewichtsbestimmungen von Eschweiler, Steiner und Plinke waren fehlerhaft. Welche Formel den bimolekularen Gebilden zukommt, ist noch nicht sicher zu sagen. Am meisten Wahrscheinlichkeit dürfte die Auffassung haben, es seien salzartige Imidohydrine:



Wenigstens sind die Körper im Gegensatz zu den echten Säureamiden in wässeriger Lösung Elektrolyte vom Verhalten echter Salze.

Von anderen Beispielen der Polymerie seien hier hervorgehoben die bimere Akrylsäure, die H. v. Pechmann und O. Röhm[3]) beschrieben. Im Gegensatz zur Polymerisation der Crotonsäure tritt hier das dimolekulare Product wesentlich hinter das trimolekulare zurück. Die Polymerisation vollzog sich am Akrylsäuremethylester, als derselbe in ätherischer Lösung mit Natriummethylat behandelt wurde. Das Verseifungsproduct der Fraction 120 bis 150° bei 20 mm (etwa 10 Proc. vom angewandten Ester) war, wie die Reactionen ergaben, eine α-Methylenglutarsäure, Schmelzp. 129 bis 130°:

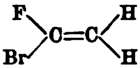
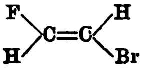
$$COOH.CH{:}CH_2 + CH_2{:}CH.COOH = COOH.\underset{\ddot{}CH_2}{C}.CH_2.CH_2.COOH$$

Sie ist verschieden von Klimenko's Parakrylsäure und von der von W. Wislicenus angedeuteten Diakrylsäure.

---

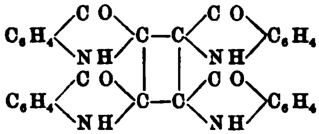
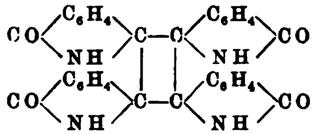
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1003. — [2]) Ibid. 34, 3143; vergl. K. Auwers, ibid. 34, 3559. — [3]) Ibid. 34, 427.

Von den beiden Bromfluoräthylenen

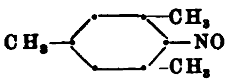
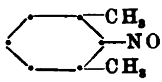
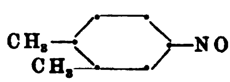
polymerisirt sich, wie F. Swarts[1]) beobachtete, nur das erstere (Siedep. 30 bis 35°) zu einer festen Verbindung.

Von allgemeinerem Interesse wird die Beobachtung W. Vaubel's[2]) sein, dafs Indigo (I) und Indigroth (II) im festen Zustand und in p-Toluidinlösung das doppelte Molekulargewicht der seither benutzten einfachen Formeln besitzen:

I.  II. 

In Anilinlösung und im Dampfzustand ist das Indigblau dagegen zerfallen, der Zusammenhang der grofsen Molekel ist also verhältnifsmäfsig gering. Das Gleiche gilt für das Indigroth.

Molekulargewichtsbestimmungen, die E. Bamberger und A. Rising[3]) an Nitrosoarylen ausführten, ergaben, dafs die überwiegende Mehrzahl der untersuchten Körper in Benzollösung auch bei niedriger Temperatur das der einfachen Formel Ar–N=O entsprechende Molekulargewicht und dementsprechend eine blaugrüne oder grüne Farbe besitzt. Abweichend von allen übrigen verhielten sich nur Nitrosomesitylen (I) und 2,6-Dimethylnitrosobenzol (II)

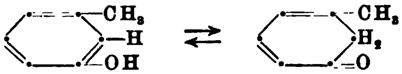
I.  II.  III. 

Beide lösen sich in der Kälte mit äufserst schwacher, mattblauer Farbe; erst beim Erhitzen vertieft sich dieselbe, um beim Abkühlen allmählich wieder bis fast zur Farblosigkeit zu verblassen. Nach den Zahlen enthalten die kalten Lösungen zu mehr als 50 Proc. ungefärbte Doppelmolekeln. Das einzige auch im starren Zustand hellblaugrün gefärbte, vermuthlich also monomolekulare Nitrosoproduct ist das des o-Xylols (III). Bemerkenswerth ist, dafs die Associationsfähigkeit der Nitrosoaryle durch die Orthoständigkeit zweier Methylgruppen begünstigt wird, während bekanntlich bei der Veresterung solche zwei „Schildwachen" (W. Ostwald) schützend, d. h. hemmend wirken (V. Meyer).

Dafs derartige „Associationen" chemische Polymerisationen

[1]) Bull. Acad. Belg. 1901, S. 383. — [2]) Chem.-Ztg. 25, 725. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3877.

sind und nicht rein physikalische, schliefsen Ph. A. Guye und A. Baud [1]) daraus, dafs gewisse Gruppen, wie CO, CN, OH, NH_2, die Polymerisation begünstigen. Die genannten Forscher haben in einer gröfseren Anzahl von Fällen die Temperaturcoëfficienten der Capillaritätsconstante bestimmt. Bei Anisol, Phenetol, Aethylacetat, Benzonitril und Nitrobenzol ist der Temperaturcoëfficient nahezu constant und hat den für monomolekulare Flüssigkeiten geforderten Werth. Bei den Urethanen und Oximen ist der Temperaturcoëfficient auch nahezu constant, aber kleiner. Diese Flüssigkeiten sind associirt, ohne den Associationsgrad bei steigender Temperatur zu ändern. Bei den Urethanen sind die höheren Homologen mehr associirt als die niedrigen, während bekanntlich in anderen homologen Reihen das Umgekehrte gilt. Sind zwei der oben genannten Gruppen vorhanden, so ist die Polymerisation stärker. Eine besondere Erwähnung verlangt das m-Kresol; dieses ist in flüssigem Zustande zwischen 9 und 55° anscheinend monomolekular, zwischen 55 und 100° ist sein Associationsgrad 1,65, zwischen 100 und 150° wieder kleiner (1,18). Das m-Kresol bildet ferner auch eine Ausnahme, wenn man seine experimentell bestimmte kritische Temperatur und seinen kritischen Druck vergleicht mit dem aus dem Temperaturcoëfficienten der Oberflächenspannung berechneten. Die Autoren sind der Ansicht, dafs die Ausnahmestellung des m-Kresols vielleicht nicht auf Polymerisation, die dann vorübergehend bei höherer Temperatur eintreten müfste, sondern auf Tautomerisation beruhe:

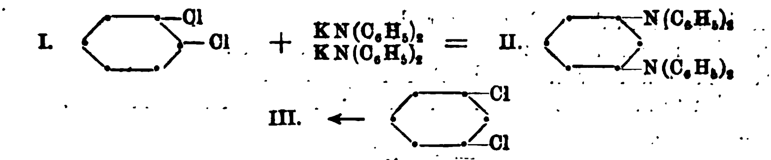


Umlagerungen.

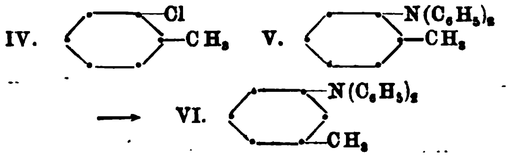
Wie infolge intramolekularer Umlagerungen die Configurationsbeweise speciell bei den cis-trans-Isomeren erschwert werden, so gerathen auch unsere Constitutionsbeweise mehr und mehr ins Schwanken, je öfter wir von intermolekularen Umlagerungen hören. Nach C. Häussermann [2]) tritt eine solche, d. h. ein Platzwechsel bei Verkettungen ein, wenn Diphenylaminkalium mit o-Dichlorbenzol (I) in Reaction tritt; es entsteht dabei dasselbe Tetraphenylphenylendiamin (II) wie aus m-Dichlorbenzol (III):

---

[1]) Compt. rend. 132, 1481, 1553. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 38.

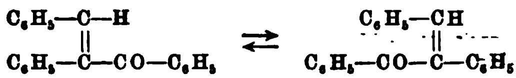


Auch aus p-Dichlorbenzol entsteht theilweise die Verbindung II, die also als „räumlich" recht begünstigt anzusehen wäre. Ferner liefert o-Chlortoluol (IV) nicht die zu erwartende ortho-(V), sondern die meta-Verbindung VI:



Der Mechanismus dieses Processes ist leider noch ganz dunkel.

Durch geeignet ausgewähltes Versuchsmaterial kommt man bei den stereochemischen Umlagerungen allmählich zu besserer Einsicht. In dieser Beziehung sind die neuen Beobachtungen von H. Stobbe und K. Niedenzu [1]) an den oben [2]) erwähnten Benzaldesoxybenzoinen von Werth, da in diesen Körpern nicht, wie bei anderen cis-trans-Isomeren (Fumar-Maleïn-, Zimmtsäuregruppe), Carboxyle und mithin Ionenreactionen in Betracht kommen. Die reciproke Verwandlung:



trat ein beim Erhitzen auf 160°, beim Kochen der Benzollösungen in Gegenwart von Jod, ferner ging das niedrigschmelzende Keton bei Gegenwart von Jod auch schon beim Belichten der Benzollösung, theilweise auch im diffusen Tageslicht, in die hochschmelzende Form über. Das niedrigschmelzende Keton wird ferner durch geringe Mengen Salzsäuregas in das hochschmelzende übergeführt. Wie man sieht, liegen die Verhältnisse bei diesen Körpern ganz ähnlich wie bei dem Paar: Maleïn-Fumarsäure.

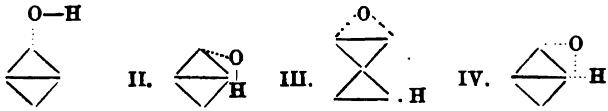
Ueber intramolekulare Umlagerungen und ihre Erklärung durch die intramolekulare Bewegungsfähigkeit der mehrwerthigen Elemente hat sich E. Erlenmeyer jun. [3]) ausgesprochen. Er selbst bezeichnet bei seiner Anschauung es als das Wichtigste und Neue, dafs der Wasserstoff oder in anderen Fällen ein Radical nicht in isolirtem Zustande wandert, sondern dafs es durch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3904. — [2]) S. 116. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 316, 75.

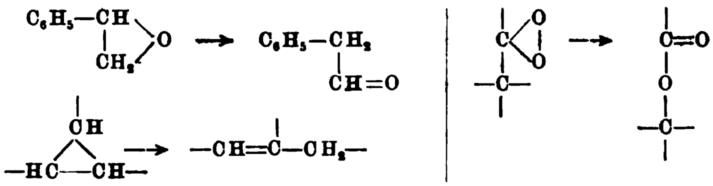
die intramolekulare Bewegung des Sauerstoffs, an diesem haftend, an seinen neuen Platz geführt wird. Dabei tritt also eine Durchgangslage auf, von der J. Thiele[1]) mit Recht bemängelt, dafs der Zustand der Molekel in dieser Lage nicht klar sei. Die Umlagerung



ginge nach Erlenmeyer folgendermafsen vor sich (die Tetraeder veranschaulichen wir der Einfachheit wegen durch Dreiecke):



Statt des Bildes II hat Erlenmeyer das Schema IV als „Durchgangslage" angenommen, welches eigentlich fünfwerthigen Kohlenstoff repräsentirt. Auch die Umlagerung von Körpern mit dreigliedrigen Ringen in die isomeren Körper mit Doppelbindung wird durch Modellwiedergabe veranschaulicht und dabei auf folgende Fälle Rücksicht genommen:



ferner auf die Umwandlung des Pinakons in Pinakolin, des Hydro- und Isohydrobenzoins in Diphenylacetaldehyd, des Benzils in Benzilsäure: Reactionen, die alle auf einem Platzwechsel eines Radicales und eines Hydroxyls beruhen.

Abspaltungen.

Ueber die Dissociationsvorgänge bei den einatomigen Alkoholen, Aethern und Salzen arbeitet bekanntlich schon längere Zeit J. U. Nef. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen[2]) hat man anzunehmen, dafs das bei der Dissociation primärer und secundärer Alkohole, sowie ihrer Aether und Salze gebildete Alkyliden:

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 319, 143. — [2]) Ibid. 298, 202; 308, 264; 309, 126; 310, 316.

$$CH_3{-}CH\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow J\end{matrix} = HJ + CH_3{-}CH\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix}$$

in dreierlei Weise [1]) als solches verschwindet: 1. es wird zu Alkylirungszwecken verwendet, d. h. es addirt Ammoniak, Amine, Benzol, Malonester u. a.; 2. es wird durch „intramolekulare Alkylirung" in ein Olefin oder in ein Trimethylen übergeführt [2]):

$$CH_3{-}CH\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix} = CH_2{=}CH_2;\quad (CH_3)_2CH{-}CH_2{-}CH\begin{matrix}/\\ \backslash\end{matrix} = (CH_3)_2C\begin{matrix}\diagup CH_2\\ \mid\\ \diagdown CH_2\end{matrix}$$

3. das Alkyliden kann schon vorhandenes oder durch Dissociation entstandenes Wasser bezw. Metallhydroxyd zersetzen, indem sich zunächst Wasserstoff und ein Aldehyd oder Keton bildet, die dann wohl theilweise in Condensationsproducte übergehen:

$$CH_3{-}CH\begin{matrix}\nearrow\\ \searrow\end{matrix} + H_2O = H_2 + CH_3{-}CHO.$$

Es wird nun an der Hand des gewonnenen thatsächlichen Materials der Reihe nach entwickelt, dass alle diese Erwartungen sich erfüllt haben und sich dementsprechend alle bis jetzt bekannten Reactionen der Alkohole und Aether in äufserst einfacher Weise erklären lassen.

Pyrogenetische Reactionen organischer Substanzen studirte W. Ipatiew [3]). In gläsernen Röhren bei etwa 660 bis 700°, in eisernen bei 720 bis 800° dissociirte aus den primären und secundären Alkoholen Wasserstoff, so dafs bedeutende Mengen von Aldehyden (I) bezw. Ketonen (II) gebildet wurden:

$$\text{I.}\quad R.CH_2.OH = H_2 + R.CHO$$
$$\text{II.}\quad R.CH(OH)R_1 = H_2 + R.CO.R_1$$

Die tertiären Alkohole scheinen dagegen beständiger zu sein: so ging Dimethyläthylcarbinol beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein rothglühendes eisernes Rohr (660 bis 700°) gröfstentheils unzersetzt hindurch. Bei 750 bis 800° wurden Spuren von Kohle und als Hauptproduct ein Aethylenkohlenwasserstoff erhalten, daneben Wasser und Gase, die von Brom absorbirt wurden. Specielle Versuche [4]) wurden dann mit Aethylalkohol ausgeführt und dabei auch der Einflufs von Metallen auf die Ausbeute von Aldehyd studirt. Diejenigen Metalle, die Wasser leicht zersetzen, also sich leicht oxydiren und sich aufserdem auch leicht reduciren lassen, erleichtern den Zerfall des Alkohols in Aldehyd und Wasserstoff.

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 318, 137. — [2]) Ibid. 318, 13, 30. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 397. — [4]) Ibid. 35, 80.

Wasserabspaltung findet bei dem Dimethylphenylcarbinol (Schmelzp. 23°, Siedep. 89 bis 90° bei 10 mm) schon statt, wenn man den Körper unter Luftdruck destillirt:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_6H_5-C-CH_3 \\ | \\ OH \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_6H_5-C=CH_2 \end{array}$$

Es bildet sich nach Tissier und Grignard[1]) dabei Phenylmethoäthen, Siedep. 158 bis 160° bei 8 mm. Diese Angabe über den Siedepunkt mufs eine irrthümliche sein oder der Körper ist bimer.

Nach G. S. Newth[2]) kann man die Wasserabspaltung aus Alkoholen sehr bequem so vornehmen (Laboratoriumsmethode), dafs man in einem Kolben syrupöse Phosphorsäure erhitzt und den Alkohol eintropfen läfst. Aethylalkohol liefert bei 220° Aethylen, Propylalkohol bei 250°, Isopropylalkohol bei 210° Propylen. Methylalkohol giebt bei dieser Behandlung reinen Methyläther.

Die Wirkung der Oxalsäure als wasserabspaltendes Mittel verfolgten N. Zelinsky und J. Zelikow[3]). Es wurde u. A. Cyclohexanol in Tetrahydrobenzol übergeführt:

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-OH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH_2-CH_2-CH \end{array}$$

ferner β-Methylcyclohexanol, Menthol, d-Borneol, l-Borneol u. a., glatt auch schon durch nicht entwässerte, krystallisirte Oxalsäure im Sinne obiger Gleichung zersetzt.

Zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe hat man seither meist dargestellt, indem man die Dibromide mit Chinolin oder alkoholischer Kalilösung behandelte. Nach C. Harries[4]) spalten die Diamine, die man durch Reduction der Dioxime, Aminoxime oder Oxaminoxime gewinnen kann, beim Erhitzen ihrer Phosphate glatt Ammoniak ab und geben den zugehörigen Kohlenwasserstoff. So wurde vom Diacetonamin ausgehend das Methylisopren gewonnen:

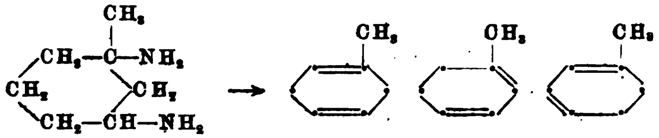
$$(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CO.CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C(NH_2).CH_2.C(:NOH).CH_3$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CH(NH_2).CH_3 \longrightarrow CH_2:C(CH_3).CH:CH.CH_3.$$

Auch bei Ringkörpern gelingt die Anwendung der Methode. Dihydrotoluol, Siedep. 107 bis 108° bei 779 mm, ein leicht ver-

---

[1]) Compt. rend. 132, 683, 1182. — [2]) Proc. Chem. Soc. 17, 147. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3249. — [4]) Ibid. 34, 301.

harzender Kohlenwasserstoff, wurde aus der Diaminbase (I) gewonnen. Die Lage der Doppelbindungen ist noch aufzuklären:

I. 

Pyrogene Reactionen und Synthesen mittelst des elektrischen Stromes hat W. Löb [1]) zu studiren begonnen und zunächst die pyrogenetischen Zersetzungsproducte des Chloroforms und Tetrachlorkohlenstoffs beschrieben. Der Strom diente zur Erhitzung einer Metalldrahtspirale, die sich in einem Kolben befand. Die durch Kochen im Kolben entwickelten Dämpfe erreichten dabei Temperaturen von etwa 1000°. Obwohl in keinem Fall aus Chloroform:

$$CHCl_3 - HCl = CCl_2$$

das Dichlormethylen isolirt werden konnte, deuten doch die Endproducte auf die intermediäre Bildung dieses Körpers hin:

$$CCl_2 + H_2O = CO + 2HCl.$$

Bei Abwesenheit von Wasser entstehen Tetrachloräthylen, Hexachlorbenzol und Hexachloräthan:

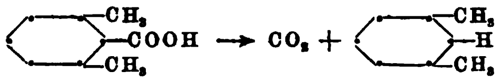
$$Cl_2C:CCl_2; \quad C_6Cl_6; \quad C_2Cl_6.$$

Wird ersteres pyrogenetisch in Gegenwart von Wasser zersetzt, so bildet sich nur wenig Kohlenoxyd. Tetrachlorkohlenstoff spaltet viel Chlor ab, beim Durchleiten von Luft entsteht Phosgen:

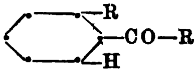
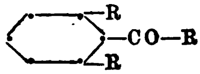
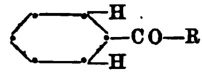
$$CCl_4 + O = Cl_2 + COCl_2.$$

Alle hier aufgeführten Abspaltungen erscheinen uns ohne Weiteres „verständlich". Anders liegt die Sache beim Vergleich complicirterer Gebilde: die „räumliche Beeinflussung" wird, je weiter man beim Studiren neuer Versuchsobjecte vordringt, statt heller dunkler. Das V. Meyer'sche Esterificationsgesetz wurde bekanntlich später dahin erweitert, dafs zwei orthoständige Gruppen die Reactionsfähigkeit der von ihnen beschützten Carboxyl-, Carbonyl- oder Amidogruppe vermindern oder aufheben. Nun fanden S. Hoogewerff und W. A. van Dorp [2]), dafs gerade solche aromatischen Säuren durch Schwefelsäure glatt in Kohlensäure und den entsprechenden Kohlenwasserstoff gespalten werden:

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 903. — [2]) Akademie van Wetenschappen te Amsterdam 1901, S. 173.



dafs Säuren ohne Orthosubstituenten gegen Schwefelsäure auch in der Wärme beständig sind. Eine analoge Erscheinung findet sich bei den aromatischen Methylketonen: sind die Orthostellungen zur CO-Gruppe substituirt, so wirkt Schwefelsäure zersetzend, anderenfalls nicht. Aehnliche Beobachtungen hatte früher schon A. Klages[1]) gemacht: die Ketone der Formel I oder II zerfallen beim Kochen mit Phosphorsäure in Fettsäure und den entsprechenden Kohlenwasserstoff, während Ketone des Typus III von Phosphorsäure nicht angegriffen werden:

I.  II.  III. 

Man kann hier also nicht mehr von „sterischer Hinderung" sprechen. Dafs in diesen Fällen die Orthosubstituenten reactionsbegünstigend wirken, kann vielleicht eher mit „Collisionsverhältnissen" in Zusammenhang gebracht werden. Aufklärungen über diese und ähnliche Reactionen sind indefs nur zu erwarten, wenn man aufser der Spaltbarkeit auch die Bildungsfähigkeit berücksichtigt. In dieser Hinsicht sind von Interesse die Beziehungen, die A. Michael unter dem Namen „Additions-Abspaltungsgesetz" zusammenfafst und die wir als Uebergang zum nächsten, den Additionen gewidmeten Capitel betrachten wollen. Die beiden Michael'schen Sätze lauten bekanntlich:

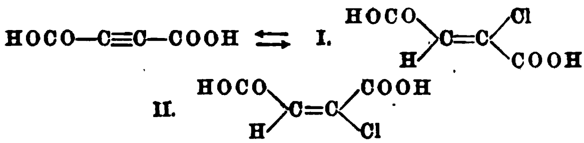
I. Ist bei der Addition eines Addenden an eine ungesättigte organische Verbindung die Entstehung von zwei isomeren oder stereomeren Producten der Theorie nach möglich, so ist von den beiden Producten dasjenige, das bei dem Additionsvorgang entweder gänzlich oder zum gröfseren Theil gebildet wird, auch das am leichtesten in die Muttersubstanz durch Abspaltung wieder zurückführbare Product.

II. Vergleicht man die Additionsproducte homologer ungesättigter Verbindungen, so zeigt sich, dafs aus demjenigen Product, das durch Addition leichter gebildet wird, der Addend auch leichter abgespalten wird; vorausgesetzt ist hierbei, dafs die an der Addition betheiligten Kohlenstoffatome direct nur mit Kohlenstoff und Wasserstoff verbunden sind.

Die Gültigkeit des Gesetzes ist in den Fällen, in denen es sich um einen nur aus Wasserstoff und einem negativen Atom oder Radical bestehenden Addenden bei structurchemischen Re-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1549.

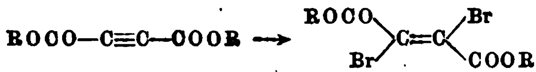
actionen handelt, durch zahlreiche Angaben in der Literatur bestätigt. Besonderes Interesse aber verleiht dem Gesetz seine Allgemeinheit: dafs es nach Michael's Ansicht ebenso wie für structurchemische auch gültig für stereochemische Verhältnisse ist. Es wird darauf hingewiesen, dafs Salzsäure und Acetylendicarbonsäure leicht Chlorfumarsäure (I) geben, die bedeutend leichter als die Chlormaleïnsäure (II) Salzsäure verliert [1]):



Neuerdings [2]) wurden dieselben Beziehungen für die β-Bromzimmtsäure nachgewiesen. Neuere

Additionen

bestätigen das Gesetz auch für Halogene; so giebt Brom nicht allein, was schon bekannt war, mit Acetylendicarbonester mehr Dibromfumar- als Dibrommaleïnsäure:



sondern auch, wenn es sich um die Bildung von labilen Formen handelt, gilt das Gesetz: Tetrolsäure liefert nach A. Pinner [3]) die labile Dibromcrotonsäure, Schmelzp. 94°, und nebenbei nur das stabile Isomere vom Schmelzp. 120° [4]). Es bleibt noch die Frage, ob das Additions-Abspaltungsgesetz auch bei solchen structurchemischen Reactionen gültig ist, bei denen der Addend sich während der Addition in negative Componenten spaltet. Als Beitrag hierzu wurden Versuche über die relative Leichtigkeit der Entbromung von Isobutylen-, Propylen- und Aethylenbromid unter Anwendung von Zink angestellt und gefunden, dafs dieselbe mit sinkendem Molekulargewicht rasch abnimmt. Da andererseits die relative Leichtigkeit der Halogenaddition vom Aethylen zum Isobutylen zunimmt, so folgt, dafs auch hier die obige Regel besteht.

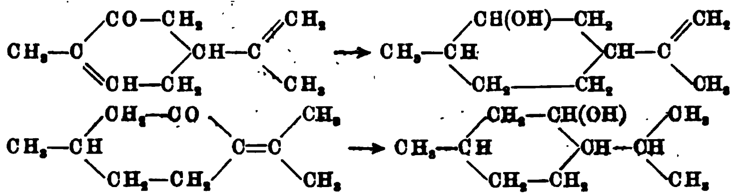
Auf die theoretischen Speculationen von E. Erlenmeyer jun. [5]) und die Replik J. Thiele's [6]) können wir hier nicht ein-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 52, 308. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4216. — [3]) Ibid. 28, 1877. — [4]) Ibid. 34, 4221. — [5]) Liebig's Ann. d. Chem. 316, 43. — [6]) Ibid. 319, 129.

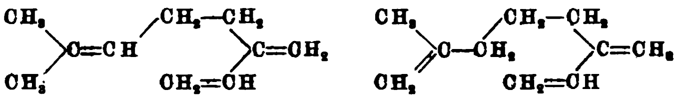
gehen und wollen uns mit der Aufzählung einiger besonders charakteristischer Fälle begnügen:

Hydrirungen in der Terpenreihe, speciell beim Myrcen beschrieb F. W. Semmler[1]). Hierbei ergab es sich, dafs der aus Natrium und Alkohol entwickelte Wasserstoff nur dann reducirt, wenn die doppelte Bindung benachbart zur Ketogruppe steht, wenn also der von J. Thiele als System benachbarter conjugirter Bindungen bezeichnete Fall vorliegt: Carvon (I) gab Dihydrocarveol; Pulegon (II) Menthol:

I. II.



Als die Versuche auf die Kohlenwasserstoffe ausgedehnt wurden, ergab es sich, dafs Limonen, Terpinen, Pseudocarvestren und Carvestren = Sylvestren, sowie Terpinolen nicht reducirt wurden, also entsprechend den seither aufgestellten Structurformeln keine benachbarten Doppelbindungen enthalten: es giebt also kein cyklisches Terpen mit solchen. Das olefinische Myrcen aus dem Bayöl aber nimmt zwei Wasserstoffatome bezw. vier Bromatome auf, was also auf eine der beiden folgenden Structuren deutet:



Die Hydrirung aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Nickel[2]) haben P. Sabatier u. J. B. Senderens[3]) näher verfolgt. Aus Benzol und seinen Homologen mit Methylseitenketten bilden sich in gröfster Reinheit bei 250° ohne Complication die entsprechenden Cyklohexane. Sind dagegen längere Seitenketten vorhanden, wie Aethyl, Propyl, Methoäthyl u. s. w., so treten in geringer Menge andere Kohlenwasserstoffe auf, die durch Spaltung der Seitenketten entstehen: Propylbenzol bildet z. B. Methyl- und Aethylcyklohexan. Die Terpene addiren je nach ihrer Natur zwei oder vier Atome Wasserstoff. So entsteht aus Limonen, Sylvestren und Terpinen dasselbe p-Methylmethoäthylcyklohexan, Pinen und Camphen geben Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{18}$, die inneren Bindungen werden also bei

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3122. — [2]) Vergl. Jahrb. 10, 167 (1900). — [3]) Compt. rend. 132, 210, 566, 1254.

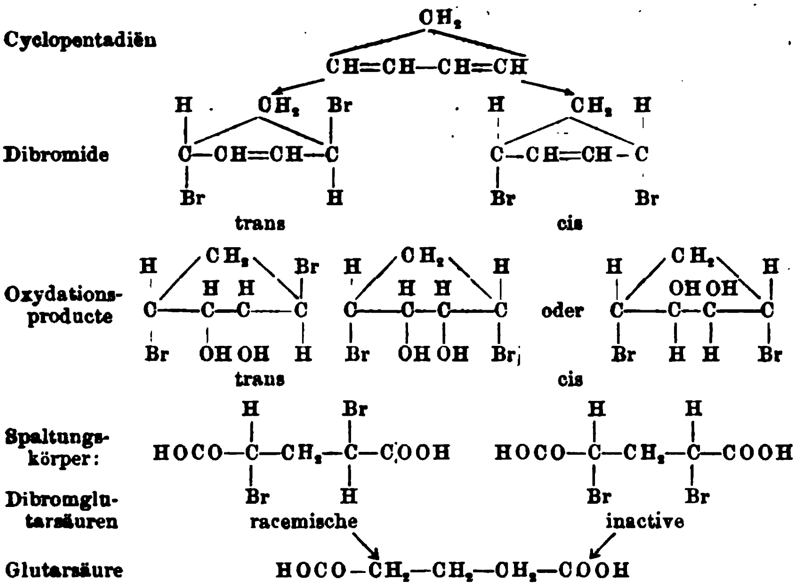
dieser Reaction nicht gesprengt. Naphtalin und Acenaphten geben Tetrahydroproducte.

Acetylen und Methan aus anorganischen Quellen zu erzeugen, ist heutzutage leicht. Anders steht es mit dem Aethylen. S. A. Tucker und H. R. Moody[1]) versuchten zunächst zu dem letzteren Kohlenwasserstoff zu gelangen, indem sie ein Gemisch von Calciumcarbid und Aluminiumcarbid zersetzten, es entstand aber nur Acetylen und Methan. Als jedoch eine Mischung von Baryumcarbid und Baryumsilicid zersetzt wurde, addirte sich der aus dem letzteren nascirende Wasserstoff:

$$BaSi_2 + 6H_2O = Ba(OH)_2 + 2SiO_2 + 5H_2$$

theilweise an das aus dem Carbid entstehende Acetylen, so dafs aus 100 g Witherit, 60 g SiO_2 und 43 g Koks einerseits, 150 g Witherit und 25 g Koks andererseits ein Gasgemisch erhalten wurde, das bis 15 Proc. Aethylen aufwies.

Die Entstehung von stereoisomeren Dibromiden aus einem Körper mit conjugirten Doppelbindungen hat J. Thiele[2]) nachgewiesen und durch folgende Beziehungen festgelegt:

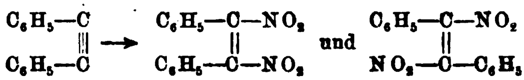


Eine Addition von Nitrogruppen an das dreifach verbundene Kohlenstoffpaar hat J. Schmidt beim Tolan durch-

---

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 971. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 314, 298.

geführt [1]). Die aus Salpetersäure mittelst Arsentrioxyd entwickelten rothen Gase liefern dabei beide stereoisomere Diphenyldinitroäthylene, die nebenbei bemerkt beide kein Brom addiren:



Die Addition von Chlorwasserstoff an Formaldehyd

$$CH_2O + HCl = Cl-CH_2-OH$$ [2])

führt nicht zu Chlormethylalkohol [3]), sondern giebt, wie F. M. Litterscheid nachwies, Chlormethyläther (I), Dichlormethyläther (II) und Dichlortetraoxymethylen (III):

$$\text{I. } Cl.CH_2-O-CH_3 \quad \text{II. } Cl.CH_2-O-CH_2.Cl$$
$$\text{III. } Cl.CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O-CH_2.Cl.$$

Zu den Additionsproducten, die vorläufig, wie die „Krystallwasserverbindungen", ohne Structurformeln bleiben, gehören die Alkoholate des Aluminiumchlorids, die bei Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff in der Kälte entstehen. Beim Erhitzen und in Gegenwart eines gröfseren Ueberschusses von Aluminiumchlorid bilden sich dagegen Substitutionsproducte. Perrier und Pouget [4]) beschrieben

$$Al_2Cl_6 + 10\,CH_3.OH \text{ sowie } Al_2Cl_4(CH_3.OH)_2$$
$$Al_2Cl_6 + 8\,C_2H_5.OH \quad „ \quad Al_2Cl_3(C_2H_5.OH)_3$$
$$Al_2Cl_6 + 4\,C_4H_9.OH \quad „ \quad Al_2Cl_4(C_4H_9.OH)_2$$

Die Additionsproducte sind krystallinisch und leicht veränderlich an feuchter Luft.

Das Trinitrobenzol und seine Derivate lieferten J. J. Sudborough [5]) verschiedene Additionsproducte mit α- und β-Naphtylaminen. So erwiesen sich die rothen Nadeln, die beim Kochen von trinitrobenzoësaurem α-Naphtylamin mit Alkohol entstehen [6]), als α-Naphtylamintrinitrobenzol. Alle erhaltenen Verbindungen waren roth bis purpurroth, sehr beständig, konnten aus Eisessig umkrystallisirt werden und wurden durch kalte verdünnte Salzsäure nur langsam zersetzt. Das Verbindungsverhältnifs war stets monomolekular:

Verbindung von:	α-Naphtylamin	β-Naphtylamin
Trinitrobenzol	Schmelzp. 214°	Schmelzp. 162°
Trinitroltoluol	„ 141,5°	„ 113,5°
Pikramid	„ 203°	„ 161,5°
Trinitrobenzoësäureäthylester	„ 135°	„ 127°
Pikrinsäureäthylester	„ 79,5°	„ 75°

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 619. — [2]) Merklin und Lösekann, D. R.-P. Nr. 57621. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 316, 157. — [4]) Bull. soc. chim. 25, 551. — [5]) Journ. Chem. Soc. 79, 522. — [6]) Ibid. 75, 588.

Zur Aufklärung der Constitution wurde die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und von alkoholischer Kalilauge studirt, da diese Reagentien wahrscheinlich zur Erkennung einer Hydroxylgruppe führen würden. α-Naphtylamintrinitrobenzol lieferte ein N-Acetylproduct, das identisch war mit dem aus α-Acetnaphtalid und Trinitrobenzol entstehenden und durch methylalkoholisches Kali zu α-Acetnaphtalid gespalten werden konnte. Die ursprünglichen Trinitrokörper wurden durch letzteres Agens gespalten, wobei die Kaliumverbindungen des Trinitrobenzols bezw. seiner Derivate entstanden. Die Constitution der Körper ist also noch nicht aufgeklärt.

Substitutionen.

Die Substitutionsvorgänge in der Fettreihe hat A. Michael[1]) besprochen und durch sorgfältige Chlorirungs- und Bromirungsversuche beleuchtet. Dabei wurde eine fast allgemein angenommene Hypothese als unvereinbar mit unseren heutigen Kenntnissen bezeichnet, nämlich die Anschauung, dafs es sich bei den Substitutionsvorgängen lediglich um einen directen Austausch gewisser Atome handele. An ihre Stelle mufs eine andere Betrachtungsweise treten, die vereinbar ist mit den Grundlagen unserer Ansichten über die Vertheilung chemischer Kräfte unter einander. Nach Kekulé[2]) besteht das erste Stadium jeder chemischen Umsetzung in einer gegenseitigen Anziehung der auf einander wirkenden Molekeln, derart, dafs sie sich gewissermafsen zu Doppelmolekeln verschmelzen, worauf unter Ausgleich der chemischen atomaren Verwandtschaften ein Zerfall derselben in mindestens zwei Molekeln eintritt. Diese Ansicht läfst sich weiter ausbilden mit Herbeiziehung der Erfahrungen, die man über das Neutralisationsbestreben der Säuren gemacht hat. Wie sich die schwächste Säure bei Gegenwart selbst der stärksten Säure mit einem geringen, obwohl fast verschwindend kleinen Antheil der zur Sättigung der gesammten Säuremenge ungenügend vorhandenen Base verbindet, so wird auch das schwächste mit dem stärksten Atom um den Affinitätsausgleich concurriren, vorausgesetzt, dafs es sich dabei um die Bildung einer existenzfähigen Verbindung und um einen unter Entropievermehrung vor sich gehenden Zerfall handelt. Die relative Anzahl der unter directer Mitwirkung des schwachen Atoms in jeder chemischen Zeiteinheit entstehenden Molekeln mufs aber verschwindend klein sein im Vergleich zu denen, die von der Thätigkeit der chemisch starken Atome herstammen. Je näher die relativen Affinitätsconstanten der Säuren zusammenliegen, desto

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4028—4058. — [2]) Lehrbuch d. org. Chem. 2, 142.

weniger wird das Verhältnifs der sich bildenden Salzmengen differiren und ganz dementsprechend: je ähnlicher einander die concurrirenden Atome der Doppelmolekeln in ihren Affinitäten zum dritten Atom sind, desto weniger verschieden wird die relative Anzahl der sich bildenden beiden Molekelarten sein.

Von den Anwendungen auf Einzelfälle seien hier folgende Resultate hervorgehoben. Vom Standpunkte obigen Vertheilungsprincips müfsten bei der Bromirung des Hexans: 1-Bromhexan in nachweisbaren Mengen, insbesondere aber 3-Bromhexan neben 2-Bromhexan in nicht unbeträchtlichem Verhältnifs gebildet werden, da der Unterschied zwischen den Verwandtschaftscoëfficienten der beiden ungleichwerthigen Methylene nur durch den Einflufs von in unmittelbarer Beziehung stehenden Radicalen bedingt wird:

$$\begin{array}{llllll} CH_2- & CH- & CH- & CH_2- & CH_2- & CH_3 \\ | & | & | & & & \\ 1 & 2 & 3 & & & \end{array}$$

$$\begin{array}{llllll} CH_3- & CH_2- & CH_2- & CH- & CH- & CH_2 \\ & & & | & | & | \\ & & & 3 & 2 & 1 \end{array}$$

Bei der Wiederholung einer diesbezüglichen Untersuchung von C. Schorlemmer[1]) hat es sich dann ergeben, dafs in der That 1-Bromhexan in geringer Menge auftritt und dafs das gebildete 3- und 2-Bromhexan im Verhältnifs von 1:4 stehen. — Während Buttersäure im Gegensatz zur Angabe von E. Erlenmeyer sen.[2]) nicht in der β-Stelle bromirt wird, konnten 10 bis 15 Proc. β-Brombutyrylchlorid erhalten werden. Der grofse Unterschied in der relativen Positivität der α- und β-Wasserstoffatome der Propionsäure, sowie die im Vergleich zum Brom bedeutend gröfsere Affinität des Chlors zum Wasserstoff machten es wahrscheinlich, dafs Chlor mehr als Brom die β-Stelle bei seiner Einwirkung auf Propionylchlorid aufsuchen würde; der Versuch bestätigte dies, indem etwa 60 Thle. β- neben 40 Thln. α-Chlorpropionylchlorid entstanden. Nach A. Michael's Ansicht nimmt die Leichtigkeit, mit der das Halogen im α-Brompropion-, α-Brombutter- und α-Bromisobuttersäureäthylester substituirt werden kann, der Reihe nach stetig ab, während die relative Leichtigkeit der Bromwasserstoffabgabe unter Bildung von ungesättigten Derivaten aus denselben entsprechend zunehmen müfste. Die Versuche zeigten, dafs diese Verhältnisse in der That bestehen. Man wird sich aber im Hinblick auf die unten bei den „Verkettungen" zu bringenden Zahlen vor Verallgemeinerungen der obigen Reihenfolge hüten müssen. — Bei den Benzolsubstitutionen kommen im Allgemeinen dieselben Verhältnisse wie in der

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 188, 280. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 10, 636.

Fettreihe in Betracht. Je positiver die Seitengruppe eines monosubstituirten Benzols ist, um so mehr zeigt sich die Tendenz zur Bildung von Orthoderivaten, wobei der am meisten unter dem positiven Einflufs stehende Wasserstoff vorzugsweise ersetzt wird. Mit Abnahme der Positivität der Seitengruppe nimmt die Bildung von Para- auf Kosten der Orthoderivate zu und mit zunehmender Negativität derselben findet nun Vermehrung der Meta- auf Kosten der Parasubstitution statt; es geht daher der negative Substituent mit Vorliebe in diejenige Stellung, die am wenigsten von dem stark negativen Radical beeinflufst wird. Auch die Natur des Substituenten spielt eine Rolle und zwar liegen hier Verhältnisse vor, wie sie in der Fettreihe beim Chlor und Brom gefunden wurden.

A. F. Holleman hat mit mehreren Schülern das Studium [1]) des gemeinsamen Einflusses zweier Substituenten fortgesetzt [2]). Bei der Nitrirung wurden immer zwei Producte erhalten in folgenden Mengenverhältnissen:

Aus	Proc. des Nebenproducts bei —30°	Proc. des Nebenproducts bei 0°	Auf 100 Thle. Hauptproduct Nebenproduct bei —30°	Auf 100 Thle. Hauptproduct Nebenproduct bei 0°
o-Chlorbenzoësäure	14	16	16,3	19,1
o-Brom „ „	17,1	19,7	20,6	24,4
m-Chlor „ „	8,2	8,7	9,1	9,5
m-Brom „ „	11,8	11,4	13,4	12,9
Chlorbenzol	auf 100 Thle. para		36,4	42,0 ortho
Brombenzol			52,7	60,5 ortho

In der Metareihe ist also der Einflufs der Temperatur verschwindend gering, in der Orthoreihe beträchtlich. Durchweg ist bei den Bromverbindungen die Quantität des Nebenproductes gröfser als bei den Chlorverbindungen; es findet sich bei den o-Halogensäuren dasselbe merkwürdige Verhältnifs, wie bei der Nitrirung des Chlor- und Brombenzols. Die Mengen der Nebenproducte verhalten sich zu einander wie die Molekulargewichte:

$$\frac{C_7H_6O_2Cl}{C_7H_6O_2Br} = \frac{156,5}{201} = 0,778 \text{ und } \frac{16,3}{20,0} = 0,789.$$

Bei den m-Säuren tritt dagegen, wie bei der Nitrirung der Benzoësäure und des Nitrobenzols, diese Proportionalität nicht zu Tage. Der Einflufs der Stellung der Halogene äufsert sich insofern, als bei der Nitrirung der m-Säure das Nebenproduct in verhältnifsmäfsig geringer Menge entsteht und diese Menge auch mit steigender Temperatur nicht zunimmt. Die Nitrogruppe müfste hier nämlich zwischen Carboxyl und Halogen treten, ein Platz, dessen Besetzung sterisch behindert

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 267. — [2]) Ibid. 20, 149—181, 206—236.

wird. — Entgegen der herrschenden Ansicht, dafs von den beiden Substituenten A und B eines Benzolderivates ausschliefslich oder vorwiegend der eine auf den dritten Substituenten orientirend wirkt, kann man deutlich den gleichzeitigen Einflufs Beider erkennen, wobei die relative Stellung von A und B zu einander in Betracht kommt.

Eine Anzahl von Erfahrungen über die Verwendung des Thionylchlorids:

$$X{-}CO{-}OH \longrightarrow X{-}CO{-}Cl$$

hat H. Meyer [1]) gesammelt. Vor dem Phosphorpentachlorid hat das Agens den Vorzug, dafs es nur gasförmige Producte liefert, dafs es für viele organische Substanzen als Lösungsmittel dient und keine Chlorsubstitutionsproducte am Kohlenstoff liefert. Bei der Chlorirung des Benzolcarboxyls ergeben sich folgende Gesetzmäfsigkeiten: 1. Die o- und m-Oxysäuren, sowohl Mono- als Polyoxysäuren ergaben ausnahmslos Chloride. 2. Von den p-Oxysäuren reagiren nur die in o-Stellung zur OH-Gruppe substituirten Säuren. Da auch p-Brom- und p-Nitrobenzoësäure sich nur schwer chloriren lassen, scheinen negative Gruppen in Stellung 4 einen besonderen Einflufs auf den Reactionsverlauf auszuüben. Positive Substituenten in p-Stellung beeinflussen die Reaction nicht. Diese Regel bestätigt sich auch bei der Terephtalsäure, die selbst nach tagelangem Kochen sich nicht in Thionylchlorid löst, während Iso- und o-Phtalsäure normal reagiren. Tritt ein negativer Substituent zu dem in p-Stellung befindlichen Rest, so wird die Säurechloridbildung wiederum möglich.

Die Einführung des Chlors und Broms auf elektrolytischem Wege gelang A. Richard [2]). Monochloraceton bildete sich beim Leiten des elektrischen Stromes in ein Gemenge von Aceton und Salzsäure:

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + HCl = CH_3{-}CO{-}CH_2{-}Cl + H_2.$$

Gute Ausbeute wurde erzielt bei Anwendung von 3 Vol. Aceton und 2 Vol. Salzsäure. Der an der Kathode sich entwickelnde Wasserstoff war fast ohne Einwirkung auf die Ausbeute, bei der Bromirung aber:

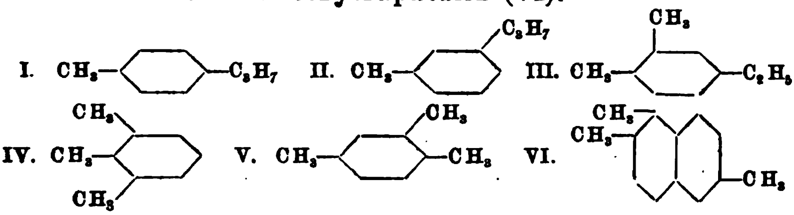
$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + HBr = CH_3{-}CO{-}CH_2{-}Br + H_2$$

mufs dafür gesorgt werden, dafs der Wasserstoff sich aufserhalb des Gefäfses entwickelt, in dem sich das Monobromaceton bildet.

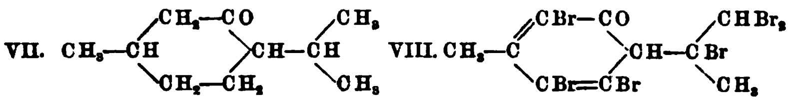
v. Baeyer und Villiger haben in früheren Arbeiten gezeigt, dafs die erschöpfende Bromirung mit Vortheil zur Feststellung des einem Terpen zu Grunde liegenden Kohlenstoffskelettes benutzt werden kann. Reduction der betreffenden Bromkörper

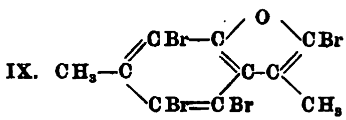
[1]) Monatsh. f. Chem. 22, 415, 777. — [2]) Compt. rend. 133, 878.

verwandelte Limonen in Para-(I), Carvestren und Sylvestren in Metacymol (II), Euterpen in Dimethyläthylbenzol (III), Isogeraniolen in Hemimellithol (IV) und Pseudocumol (V), endlich Ionen in Trimethylnaphtalin (VI):

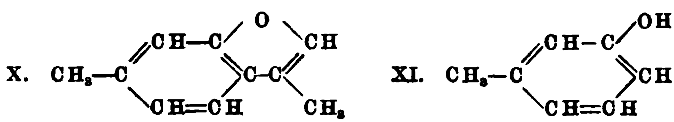


Neuerdings wurde nun ein sauerstoffhaltiges Glied der Terpengruppe, das Menthon (VII), der erschöpfenden Bromirung unterworfen [1]). Hierbei traten im Gegensatz zu manchen der obigen Reactionen reichlich krystallisirte Bromkörper auf, unter denen das Hauptproduct (VIII) mit Alkalien glatt ein gebromtes Dimethylcumaron (IX) liefert, was durch folgende Formeln veranschaulicht werden kann:





Die Entbromung von IX lieferte Dimethylhydrocumaron (X), während aus dem neben VIII noch erhaltenen Tetrabrom-m-kresol natürlich m-Kresol (XI) entstand:



Sauerstoff durch Fluor zu substituiren, gelingt nicht nur in der anorganischen Chemie:

$$KJO_3 + 2HF = H_2O + KJO_2F_2\ ^{2)},$$

sondern auch bei den Willgerodt'schen Jodoverbindungen der aromatischen Reihe:

$$C_6H_5—JO_2 \longrightarrow C_6H_5—JOF_2.$$

Die betreffende Jodoverbindung wird in etwa 40proc. Fluſs-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 41. — [2]) R. F. Weinland u. O. Lauenstein, Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 30; Ber. d. d. chem. Ges. 30, 866.

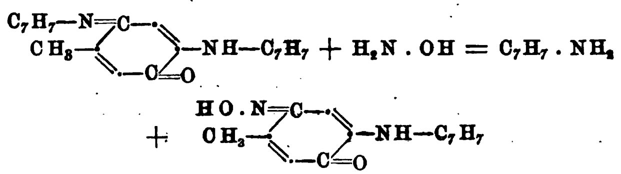
säure in der Hitze bis zur Sättigung gelöst. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle des Fluorderivats ab, die in trockener Luft ziemlich beständig sind, in feuchter aber hydrolytisch gespalten werden:

$$C_6H_5-JOF_2 + H_2O = 2HF + C_6H_5-JO_2.$$

Auf dem Platinblech verpuffen sie, aber weniger heftig als die Jodoverbindungen. Aufser dem Benzolderivat haben R. F. Weinland und W. Stille[1]) auch das o- und p-Toluoljodofluorid dargestellt.

Die Nitrirung soll illustrirt werden durch das Patent der Farbenfabriken vorm. Friedr. Baeyer u. Co.[2]), das die Erzeugung von Nitroanthracen (Nitrosoanthron) betrifft. Es wird das Anthracen in indifferenten Lösungsmitteln, wie Eisessig, Nitrobenzol u. a. mit der äquivalenten Menge technischer Salpetersäure bei einer 40 bis 50° nicht übersteigenden Temperatur behandelt. Die entstehenden Zwischenproducte werden entweder direct durch alkalische Agentien oder concentrirte Schwefelsäure in Nitroanthracen übergeführt oder es wird zunächst aus der gelben Nitrirungslösung mittelst concentrirter Salzsäure das Anthracennitrochlorid, Schmelzp. 163°, als weifses krystallinisches Pulver ausgeschieden und dann glatt mittelst Alkalien in Nitroanthracen verwandelt.

Bei den Oximirungen sind schon öfters „sterische Hinderungen" beobachtet worden. Einen neuen Fall beschrieb E. Börnstein[3]). Im p-Tolylamido-p-toluchinonmonotolylimid



wird nicht der Chinonsauerstoff substituirt, sondern die Tolylimidgruppe: ersteren schützt die „verhältnifsmäfsig grofse" Tolylimidgruppe, während die zweite „chinoid gebundene Stelle" nur einer Methylgruppe benachbart ist.

Directe Aminirung haben unabhängig von einander C. Gräbe[4]) und G. F. Jaubert[5]) mittelst Hydroxylamin erreicht:

$$C_6H_6 + HO.NH_2 = C_6H_5.NH_2 + H_2O.$$

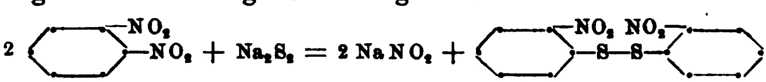
Das Wasser wird durch Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Chlorzink (?) oder Schwefelsäureanhydrid gebunden. Die Ausbeuten lassen sehr zu wünschen übrig. Die Gegenwart von Methylgruppen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2631. — [2]) D. R.-P. 127 399. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4348. — [4]) Ibid. 34, 1778. — [5]) Compt. rend. 132, 841.

fördert die Aminirung. So wurden aus 50 g Kohlenwasserstoff, 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und 12 g Aluminiumchlorid nach fünf- bis sechsstündigem Erwärmen im Wasserbad erhalten:

Toluol: 1 bis 1,1; Mesitylen: 1,2; p-Xylol: 0,5; m-Xylol: 1,2; o-Xylol: 3,5 g Base.

Bei dem Interesse, das namentlich wegen der schwefelhaltigen Farbstoffe die Sulfurirung neuerdings erregte, sind die Substitutionen zu bemerken, die J. J. Blanksma[1]) mittelst einer alkoholischen Lösung von $Na_2S + 9H_2O$, in der ein Atom gefällten Schwefels gelöst war, erzielte. Nach höchstens zweistündigem Kochen war bei den Nitro- oder Halogenverbindungen die vollständige Umsetzung erzielt:



Die Chlor- und Bromnitrokörper verlieren die Halogene. Die Reaction ist eine allgemeine. Intermediär treten zuweilen die dann zu Dithiophenolaten führenden Natriumverbindungen auf:

$$R{-}Cl + Na{-}S{-}S{-}Na = NaCl + R{-}S{-}S{-}Na.$$

In einigen Fällen (m- und p-Dinitrobenzol) wirkte Na_2S_2 reducirend. Die Disulfide gehen leicht in Sulfosäuren über. Auch Tri- und Tetrasulfide wurden analog erhalten, sowie in einzelnen Fällen das in nicht benzolischer Bindung befindliche Halogen durch S_2 substituirt: Di-Allyl-, -Benzyl-, Di-o-nitrobenzyldisulfid. Aethylenbromid gab ein Polymeres $(C_2H_4S_2)_n$; Phtalylchlorid gab kein Disulfid, sondern Thiophtalsäureanhydrid. Da man die organischen Disulfide aufser nach obiger Reaction auch nach der Gleichung:

$$2R{-}S{-}Na + J_2 = 2NaJ + R{-}S{-}S{-}R \text{ (I)} \qquad R{-}\underset{\substack{\| \\ S}}{S}{-}R \text{ (II)}$$

gewinnen kann und da bei der Oxydation 2 Molekeln Sulfosäure entstehen, ist die Formel I und nicht die sub II gegebene der Ausdruck der Constitution.

Oxydationen.

Im Vorjahre[2]) haben wir die Studien C. Engler's über die Activirung des Sauerstoffs besprochen: Die Autoxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe verläuft so, dafs unter vorübergehender Bildung von Peroxyden zwei Atome Sauerstoff

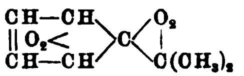
[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 121—147. — [2]) Jahrb. 10, 174 (1900).

angelagert werden, von denen dann in der zweiten Phase eines an dritte Körper (sogen. Acceptoren) abgegeben werden kann; der directe Nachweis solcher Peroxyde gelang zuerst beim Triäthylphosphin, indirect konnte er beim Hexylen und bei zwei Amylenen erbracht werden. Besonders glatt in benzolischer Lösung bilden solche faſsbaren Peroxyde die Thiele'schen Fulvene [1]):

$$\text{I. } (CH_3)_2C:C_5H_4 \longrightarrow C_8H_{10}O_4$$

$$\text{II. } \frac{CH_3}{C_2H_5}>C:C_5H_4 \qquad \text{III. } \frac{CH_3}{C_6H_5}>C:C_5H_4 \qquad \text{IV. } \frac{C_6H_5\,.\,CH_2}{C_6H_5\,.\,CH_2}>C:C_5H_4$$

Während die glatte Oxydation des Cyklopentadiëns selbst durch die rasche Verharzung gehindert wird, giebt obiges Dimethylderivat I in 6- bis 7proc. Benzollösung mit Luft oder Sauerstoff geschüttelt nach 24 Stunden das körnige Diperoxyd, das bei etwa 130° heftig explodirt. Bei dem Methyläthyl- (II) und dem Methylphenylfulven (III) erfolgt die Peroxydbildung langsamer, beim Dibenzylderivat (IV) so langsam, daſs die Darstellung des Peroxyds noch nicht gelang. Von den möglichen Formeln des Dimethylfulvendiperoxyds halten C. Engler und W. Frankenstein [2]), die obige Versuche ausführten, die folgende für die wahrscheinlichste:



Die amorphe Beschaffenheit, die Unlöslichkeit und die relative Indifferenz legen ihnen indeſs den Gedanken nahe, daſs man es mit einer polymeren Form zu thun haben könnte.

Von den verschiedenen Oxydationsmethoden stehen die physiologische und die elektrolytische im Vordergrund des Interesses. Auf der ersteren Methode beruht bekanntlich die Schnellessigfabrikation. Es ist neuerdings G. Bertrand und R. Sazerac [3]) gelungen, die beiden bekanntesten Essigsäurefermente, das „Mycoderma aceti Pasteur" und das „Bacterium xylinum Brown" (Sorbosebacterium), dadurch sicher von einander zu unterscheiden, daſs in einer glycerinhaltigen Nährlösung nur von letzterem Bacterium das Glycerin rasch in Dioxyaceton verwandelt wird, während es von ersterem kaum angegriffen wird.

Einen Beitrag zur elektrolytischen Oxydation des Toluols brachte K. Puls [4]). Die Elektrolysirung der Lösung dieses Kohlenwasserstoffs in Alkohol und Schwefelsäure:

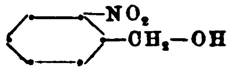
$$C_6H_5{-}CH_3 \longrightarrow C_6H_4{-}CH{=}O \longrightarrow C_6H_5{-}CO{-}OC_2H_5$$

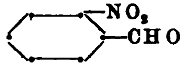
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 666. — [2]) Ibid. 34, 2933. — [3]) Compt. rend. 132, 1504. — [4]) Chem.-Ztg. 25, 263.

lieferte Benzaldehyd und Benzoësäureäthylester. Aus der Anodenflüssigkeit wurde neben Benzoësäure p-Benzolsulfosäure isolirt. In alkoholischer Kalilösung gelang die Oxydation nicht.

In gleicher Weise, wie früher K. Elbs[1]) Paranitrotoluol, hat P. Pierron[2]) die isomeren Ortho- und Metakörper der elektrolytischen Oxydation unterworfen und neben gröfseren Mengen harziger Producte:

I. Orthonitrobenzylalkohol 

II. Metanitrobenzaldehyd 

erhalten. Die Ausbeute betrug in beiden Fällen 20 Proc.

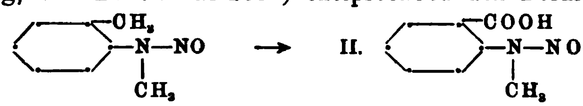
Nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[3]) können Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe statt durch die seither mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure benutzten Manganoxyde auch durch Nickel- und Cobaltoxyd ohne Zusatz von Schwefelsäure oxydirt werden. Neben den Aldehyden bilden sich auch die Carbonsäuren. Die Entstehung letzterer kann dadurch vermieden werden, dafs man ein Nickelsalz, z. B. Nickelchlorür, oder geringe Mengen einer Säure, z. B. Schwefelsäure zusetzt.

Die Bildung der Carbonsäure aus Trinitrotoluol

$$(NO_2)_3C_6H_2{-}CH_3 \longrightarrow (NO_2)_3C_6H_2{-}COOH$$

verläuft nach einem Verfahren der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron[4]) am glattesten, wenn man bei 40 bis 50° in concentrirter Schwefelsäure löst und mit Chromsäure oxydirt. Bei Verwendung verdünnter Schwefelsäure oder von Eisessig verläuft die Reaction nur sehr träge und führt hauptsächlich zur vollständigen Verbrennung.

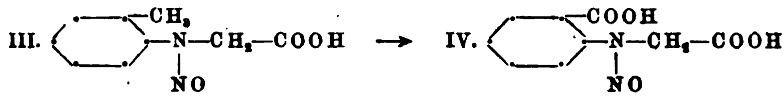
In den Nitrosaminen secundärer Methylbenzolbasen erwies sich die Nitrosogruppe gegen alkalisches Permanganat so beständig, dafs D. Vorländer[5]) entsprechend den Formeln

I. 

Nitrosomethyl- (und -äthyl-) o-toluidin (I) sowie Nitrosoäthyl-m-toluidin in die einbasischen Säuren (II) und Nitroso-o-tolylglycin (III):

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 2, 532. — [2]) Bull. soc. chim. 25, 852. — [3]) D. R.-P. 127 388. — [4]) D. R.-P. 127 325. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1642.



in Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure (IV) verwandeln konnte. Im letzteren Falle wurden aus 33 g Tolylglycin über den Nitrosokörper 24 g Phenylglycincarbonsäure erhalten.

Anilindiessigsäure und o-Toluidindiessigsäure wurden nach Versuchen von D. Vorländer und E. Mumme[1]) durch alkalische Permanganatlösung zu einem kleinen Theil in die entsprechenden Formylglycine übergeführt:

$$Ar.N<^{CH_2-COOH}_{CH_2-COOH} \longrightarrow Ar.N<^{CHO}_{CH_2-COOH}$$

Ein glatter Procefs (90 Proc. Ausbeute) spielt sich ab, wenn man α- und γ-Benzylpyridin nach A. Tschitschibabin[2]) mittelst Chamäleon oder Chromsäure oxydirt; es bilden sich dabei die entsprechenden Benzoylverbindungen:

$$C_6H_5-CH_2-C_5H_4N \longrightarrow C_6H_5-CO-C_5H_4N.$$

Die Oxydation von Alkoholen durch Contactwirkung studirte A. Trillat[3]). Die bekannte Aldehydbildung aus Methyl- und Aethylalkohol unter dem Einflufs einer glühenden Platinspirale ist auch bei den höheren primären Alkoholen mit dem gleichen Erfolg ausführbar. Die Gegenwart von Wasser ist dabei kein Hindernifs, sie kann sogar günstig wirken. Die Verwendung von Platinschwarz und porösen Körpern führt meist zu den entsprechenden Säuren. Bei den Anfangsgliedern der Reihe tritt Acetalbildung ein:

$$3\ X-CH_2-OH \longrightarrow {}^{X-CH_2-O}_{X-CH_2-O}>CH-X.$$

Dieser Procefs ist umkehrbar, indem beim Ueberleiten von Methylal- und Aethylaldämpfen über die glühende Platinspirale ein Theil des Alkohols und des Aldehyds regenerirt wird. Von den secundären Alkoholen lieferte Isopropylalkohol 15 Proc., die übrigen geringe Mengen der entsprechenden Ketone:

$${}^{X}_{X}>CH-OH \longrightarrow {}^{X}_{X}>C=O.$$

Tertiärer Butylalkohol gab Formaldehyd und Aceton:

$$(CH_3)_3C.OH + 2\,O = CH_3.CO.CH_3 + CH_2O + H_2O.$$

Die gleichen Producte lieferte tertiärer Amylalkohol. In allen Fällen blieb die Platinspirale infolge der auftretenden Re-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1647. — [2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. 33, 700. — [3]) Compt. rend. 132, 1227, 1495; 133, 822.

actionswärme im Glühen. Aceton selbst gab partiell Formaldehyd. Die ungesättigten Alkohole: Allyl- und Zimmtalkohol, Isoeugenol, werden an der Stelle der Doppelbindung gespalten und liefern dann Aldehyde. Beim Allylalkohol, wo die Oxydation energisch genug verläuft, um die Spirale im Glühen zu erhalten, tritt neben Acroleïn noch Formaldehyd in beträchtlichen Mengen auf und wenig Glyoxal:

$$CH_2:CH.CH_2.OH \longrightarrow CH_2:CH.CHO; \quad CH_2O; \quad CHO.CHO$$

100 g Isoeugenol lieferten nur 2,9 g Vanillin neben grofsen Mengen unveränderten Isoeugenols:

$$CH_3-CH=CH-C_6H_3<^{OH}_{O-CH_3} \longrightarrow CHO-C_6H_3<^{OH}_{O-CH_3}$$

Acetate aromatischer Aldehyde gewinnen die Farbenfabriken vorm. Friedr. Baeyer u. Co.[1]) dadurch, dafs sie die Methylgruppen als Seitenketten enthaltenden aromatischen Verbindungen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid der Oxydation mit Chromsäure unterwerfen:

$$C_6H_4<^{CH_3}_{CH_3} + 2O_2 + 2CH_3-CO-O-CO-CH_3 = 2H_2O + C_6H_4<^{CH<^{O-CO-CH_3}_{O-CO-CH_3}}_{CH<^{O-CO-CH_3}_{O-CO-CH_3}}$$

Durch Verseifung der Acetate werden die entsprechenden Aldehyde erhalten. Die Reaction ist in gleicher Weise bei den drei Xylolen, bei o- und p-Nitrotoluol durchgeführt worden.

Unter Anwendung von Sulfomonopersäure (Caro's Reagens) haben E. Bamberger und T. Scheutz[2]) folgende Oxydationsproducte aus Benzylamin erhalten:

$$C_6H_5-CH_2-NH_2$$

Benzaldoxim	$C_6H_5-CH=N-OH$	Phenylnitromethan	$C_6H_5-CH_2-NO_2$
Benzonitril	C_6H_5-CN	Benzaldehyd	C_6H_5-CHO
Benzamid	$C_6H_5-CO-NH_2$ [?]	Benzoësäure	C_6H_5-COOH
Benzhydroxamsäure	$C_6H_5-C<^{OH}_{N-OH}$	Phenylnitrolsäure	$C_6H_5-C<^{NO_2}_{N-OH}$ [?]

Aus 20 g Anisaldoxim, $CH_3.O.C_6H_4.CH:N.OH$, wurden erhalten[3]) neben 2,2 g unveränderten Oxims:

2,6 g	Anisaldehyd	0,55 g	Anisnitril
2,9 g	Anissäure	0,93 g	Anisylnitromethan
4,2 g	Anishydroxamsäure	0,5 g	unbekannte Diverse.

Acetaldoxim oxydirt sich in der Hauptsache zu Essigsäure, untergeordnet ist die Bildung von Acethydroxamsäure und

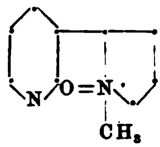
[1]) D. R.-P. 121788. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2263. — [3]) Ibid. 34, 2028.

Nitroäthan. Die analogen Producte wurden bei der Oxydation von Propion-, Valer- und Isobutyraldoxim nachgewiesen.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd liefert bekanntlich bei tertiären Piperidinbasen[1]), Benzol-[2]) und aliphatischen[3]) Basen Oxyde des fünfwerthigen Stickstoffs (I):

I. $X_3{\equiv}N + O = X_3{\equiv}N{=}O$

II.



Neuerdings konnten M. Auerbach und R. Wolffenstein[4]) auch vom analog erhaltenen Nicotinoxyd (II)[5]) nachweisen, dafs es infolge seines Verhaltens zu schwefliger und zu salpetriger Säure in die Kategorie obiger Verbindungen gehört. Als die Genannten aber endlich die Reaction auf die alkylirten Naphtylamine ausdehnen wollten, versagte sie vollkommen. Durch dieses abweichende Verhalten der Naphtylaminderivate wird man daran erinnert, dafs ja auch der Uebergang des dreiwerthigen Stickstoffs in den fünfwerthigen bei den Naphtylaminen schwerer sich vollzieht als bei den tertiären Anilinderivaten, wenn es sich um die Addition von Alkylhalogeniden handelt. Die Autoren meinen, der „schwere negative Naphtylrest verhindert völlig das Herantreten von Sauerstoff".

Zur Ueberleitung zum folgenden den „Reductionen" gewidmeten Capitel diene die neue Bildungsweise der Azobenzoësäuren, die J. Maier[6]) beschrieb.

Die drei Nitrobenzaldehyde wurden mit Natronlauge von 40° B. übergossen und sich selbst überlassen. Die Orthoverbindung reagirt sehr energisch, ebenso der Parakörper, beim Metaderivat braucht man nur schwach zu erwärmen, um die Reaction einzuleiten. Es handelt sich also primär um eine Oxydation des Aldehyds zur Säure unter gleichzeitiger Reduction zum Alkohol, worauf im Sinne des folgenden Schemas der p-Körper entsteht:

$$2\,NO_2 . C_6H_4 . CHO + H_2O = NO_2 . C_6H_4 . COOH + NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . OH$$

$$2\,HO . CO . C_6H_4 . NO_2 + 2\,HO . CH_2 . C_6H_4 . NO_2 = 2\,H_2O$$
$$+ 2\,HO . CO . C_6H_4 . NO_2 + HO . CO . C_6H_4 . N : N . C_6H_4 . CO . OH.$$

Reductionen.

Zu den im Vorjahr an dieser Stelle besprochenen Lichtwirkungen[7]) sind einige Ergänzungen nachzutragen. Inzwischen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2507. — [2]) Ibid. 32, 342. — [3]) Ibid. 33, 159; Journ. Soc. Chem. 69, 839. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2411. — [5]) Ibid. 24, 63. — [6]) Ibid. 34, 4132. — [7]) Siehe dieses Jahrb. 10, 183 (1900)

haben nämlich G. Ciamician und P. Silber noch eine ganze Reihe von Reactionen: Reductions- und Oxydationserscheinungen, beobachtet [1]), die nur bei Einwirkung von Licht vor sich gehen. Das Gemeinsame derselben ist, dafs Carbonyle reducirt und Alkohole oxydirt werden:

$$\begin{matrix}X\\X\end{matrix}\!\!>\!CO + HO-CH\!<\!\!\begin{matrix}Y\\Y\end{matrix} = \begin{matrix}X\\X\end{matrix}\!\!>\!CH-OH + OC\!<\!\!\begin{matrix}Y\\Y\end{matrix}.$$

Chinon geht in Hydrochinon bezw. Chinhydron über, indem es Alkohol zu Aldehyd, Isopropylalkohol zu Aceton, Glycerin zu Glycerose, Erythrit zu Erythrose, Mannit zu Mannose, Dulcit zu Dulcose, Glucose zu Glucoson oxydirt. Aehnlich reagirt Thymochinon. Andererseits reducirt Alkohol im Licht nicht allein Benzophenon zu Pinakon, sondern auch Benzaldehyd und Benzoin zu Hydrobenzoin, Anisaldehyd zu Hydroanisoin, Vanillin zu Dihydrovanillin. Ein grofser Unterschied zeigt sich bei den Nitrobenzaldehyden: meta- verharzt, para- bleibt gröfstentheils unverändert, während ortho-Nitrobenzaldehyd Nitrosobenzoësäure liefert:

$$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!N-C_6H_4-CHO \longrightarrow O=N-C_6H_4-COOH.$$

Sehr zahlreich waren im letzten Jahre die Reductionsversuche mittelst des elektrischen Stromes.

Während die bekannte elektrolytische Behandlung von zu Elektroden geformten organischen Substanzen bezweckt, die Elektrodenmasse haltbarer zu machen und durch Depolarisation die Leitungsfähigkeit elektrischer Kraftsammler, bezw. der galvanischen Elemente zu erhöhen, erfolgt nach einem R. Nithack [2]) patentirten Verfahren nunmehr die unmittelbare Hydrirung, Reduction oder Oxydation der organischen Verbindung durch die Einwirkung des elektrolytisch nascirenden Wasserstoffes bezw. Sauerstoffes auf die geformten, pulverförmigen organischen Verbindungen, die mit pulverförmigen Leitern erster Classe (Graphit) gemischt sind, in passenden Leitflüssigkeiten (Säuren oder Alkalien). Letztere werden so gewählt, dafs die ursprünglichen Verbindungen unlöslich sind, dagegen die Umwandlungsproducte in Lösung gehen; wo dies nicht erreichbar ist, werden specifisch schwerere Leitflüssigkeiten gewählt. In der Patentschrift ist die Reduction der Benzoësäure zu Benzaldehyd

$$C_6H_5-COOH \longrightarrow C_6H_5-CHO$$

durch einen Strom von 1,5 Amp. auf den Quadratdecimeter

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei 10, I, 92; Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1531, 2040. — [2]) D. R.-P. 123 554.

Oberfläche der negativen Elektrode und 12 bis 15 Volt Spannung unter Verwendung von 20proc. Schwefelsäure beschrieben. Es soll das Verfahren auch auf Aldehyde, Kohlehydrate, Alkaloide, Eiweifsstoffe u. a. ausgedehnt werden.

Die elektrochemische Reduction von Ketonen gelingt mittelst Bleikathoden und -anoden auch dort, wo Zinkstaub und Eisessig versagen. In schwach alkalischer Lösung liefern fette und fettaromatische Ketone Gemische von Alkohol und Pinakon:

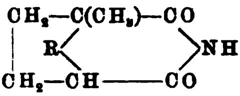
$$3\,X{-}CO{-}Y \longrightarrow X{-}CH(OH){-}Y + \begin{array}{c} X{-}C(OH){-}Y \\ | \\ X{-}C(OH){-}Y \end{array},$$

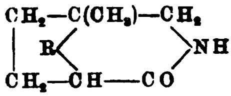
rein aromatische aber Pinakone neben wenig Alkohol. Benzhydrol wurde mit Ausbeuten bis zu 90 Proc. erhalten; leicht veränderliche Pinakone, wie z. B. Benzpinakon, wurden dabei in β-Pinakoline verwandelt. K. Elbs [1]), der dieses Verfahren ausgearbeitet hat, benutzt Stromdichten von 0,5 bis 1 Amp. auf den Quadratdecimeter und arbeitet bei 50 bis 90°.

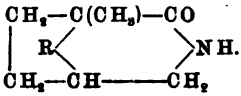
Von der Fortsetzung der Tafel'schen elektrochemischen Reductionsversuche [2]) seien folgende Resultate verzeichnet:

Camphersäureimid (I) [3]) giebt zwei structuriosomere Camphidone (II und III):

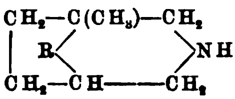
$$R = CH_2{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}CH_2$$

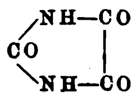
I. 

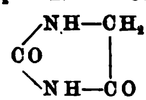
II. 

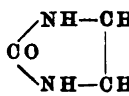
III. 

daneben das Camphidin (IV):

IV. 

V. 

VI. 

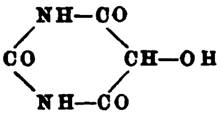
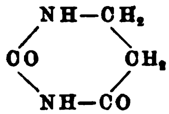
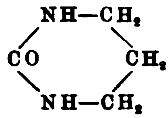
VII. 

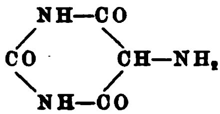
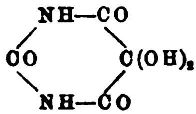
Die Camphidone selbst liefsen sich weder auf elektrolytischem Wege noch durch Natrium und Amylalkohol zu Camphidin reduciren.

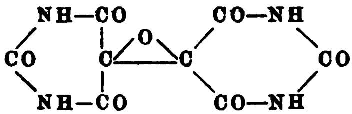
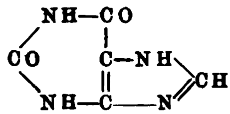
---

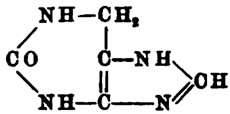
[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 644. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 10, 184 (1900). — [3]) J. Tafel und K. Eckstein, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3274.

Wie früher die Barbitursäure zu Hydrouracil (IX) und Trimethylenharnstoff (X) reducirt worden war, so wurde nun [1]) aus Parabansäure (V) Hydantoin (VI) und Aethylenharnstoff (VII), aus Dialursäure (VIII) Hydrouracil (IX) und Trimethylenharnstoff (X) erhalten. Uramil (XI) gab unter Abspaltung der Aminogruppe nur Hydrouracil (IX). Letzteres entstand auch in kleinen Mengen aus Alloxan (XII), neben wechselnden Mengen von Alloxanthin (XIII).

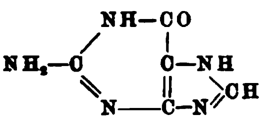
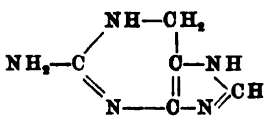
VIII.  IX.  X. 

XI.  XII. 

XIII.  XIV. 

XV. 

Xanthin (XIV) [2]) liefs sich ebenso wie seine Methylderivate (Theobromin, Caffeïn, Heteroxanthin) in schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Bleikathoden zu Desoxyxanthin (XV) mit 70 Proc. der theoretischen Ausbeute reduciren. Guanin (XVI) [3]) liefert die gleiche Ausbeute an Desoxyguanin = Amino-1.6-dihydropurin (XVII):

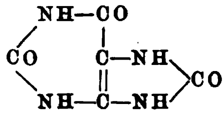
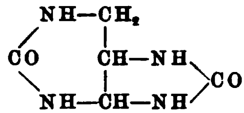
XVI.  XVII. 

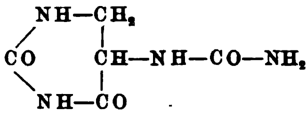
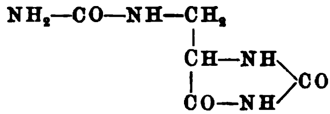
Aus der Harnsäure (XVIII) [4]) konnten in schwefelsaurer Lösung unter Einhaltung bestimmter Bedingungen, ebenso auch

---

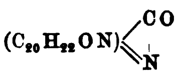
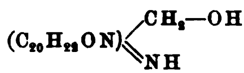
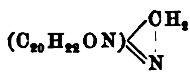
[1]) J. Tafel und L. Reindl, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3286. — [2]) J. Tafel und B. Ach, ibid. 34, 2165. — [3]) Ibid. 34, 1170. — [4]) Ibid. 34, 258, 1181.

aus der Methylharnsäure[1]) krystallisirte Reductionsproducte auf elektrolytischem Wege erhalten werden. Als Hauptproduct bildet sich Puron $C_5H_8O_2N_4$, dem wohl die Formel XIX ertheilt werden mufs. Unter anderen Bedingungen, bei sehr langsamer Reduction, tritt Tetrahydroharnsäure (XX) auf:

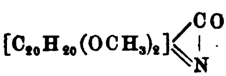
XVIII.  XIX. 

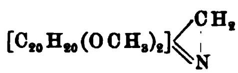
XX.  oder 

J. Tafel und K. Naumann[2]) wiederholten ferner die elektrolytische Reduction von Strychnin (I) im geschlossenen Apparat. Die Reaction verläuft ziemlich träge, die Ausbeute an den einzelnen Producten ist stark von der Temperatur abhängig: bei niederer Temperatur entsteht vorwiegend der Tetrahydrokörper (II), je höher die Temperatur steigt, desto mehr wird Strychnidin (III) gebildet.

I.  II.  III. 

Brucin (IV) wird um so leichter reducirt, je höher die Temperatur steigt; es entsteht ausschliefslich Tetrahydrobrucin (V), das bei 200° unter Wasserverlust in Brucidin (VI) übergeht.

IV.  V. 

VI. 

Auch die Nitrogruppe wurde vielfach elektrolytischen Reductionen unterworfen. G. W. F. Holroyd[3]) fand, dafs die Reduction des Nitroharnstoffes zu Semicarbazid:

$$NH_2—CO—NH—NO_2 + 6H = NH_2—CO—NH—NH_2 + 2H_2O$$

weit leichter durch Elektrolyse als nach der ursprünglichen Methode von Thiele-Heusser[4]) gelingt. Als Elektrolyt dient

---

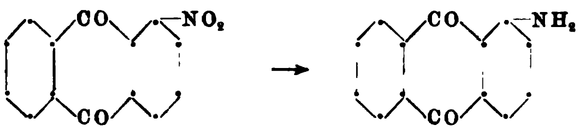
[1]) J. Tafel, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 279. — [2]) Ibid. 34, 3291; vergl. Liebig's Ann. d. Chem. 301, 291. — [3]) Chem. Soc. Proc. 17, 197. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 288, 311.

eine wässerige Lösung von Chlorammonium ohne Anwendung einer porösen Zelle. Das gebildete Semicarbazid wurde als Benzalsemicarbazid gefällt, welch letzteres mit 60 Proc. der theoretischen Ausbeute erhalten wurde.

Bei der elektrochemischen Reduction aromatischer Nitrokörper kann man nach K. Elbs und F. Silbermann[1]) die Amine nicht wie sonst als Neben-, sondern als Hauptproducte erhalten, wenn man entweder Zinkkathoden anwendet oder dem Bade Zinksalze zusetzt. So erhielten diese Forscher 60 bis 75 Proc. der theoretischen Ausbeute an Anilin; daneben entstand Benzidin, p-Amidophenol und p-Chloranilin in salzsaurer Lösung. 90 Proc. Anilin wurden erhalten, als ein mit eingestanzten Löchern versehenes Bleiblech von 20 × 25 cm als Kathode benutzt wurde in einer Lösung von 20 g Nitrobenzol, 150 ccm Alkohol und 125 ccm Schwefelsäure (d = 1.2); Anode war Blei in Schwefelsäure (d = 1.1), die Kathodenstromdichte 3 bis 6 Amp. auf 1 qdm, die Temperatur 60° bis zum Siedepunkt. Aehnlich verlief die Reduction von o- und m-Nitrotoluol, etwas ungünstiger die von p-Nitrotoluol.

A. Chilesotti[2]) reducirte Nitrobenzol, o-Chlornitrobenzol, m-Nitroanilin, o- und p-Nitrotoluol in Gegenwart von Metallsalzen, die sich gleichzeitig an der Kathode niederschlagen, insbesondere von Zinnchlorid und Kupfersalzen, ein Verfahren, das C. F. Böhringer und Söhnen[3]) patentirt ist. Die Ausbeuten an Material und an Strom waren etwa 80 und stiegen zum Theil bis 96 Proc. Das schwammige, elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer ist im Stande, auch ohne Strom das primär elektrolytisch entstandene substituirte Hydroxylamin zum Amin zu reduciren; Nitrobenzol selbst wird durch Kupferpulver nicht so schnell reducirt wie das Hydroxylamin.

Nitrirte Anthrachinone hat J. Möller[4]) reducirt und in alkalischer Lösung aus o-Nitroanthrachinon 70 Proc. der theoretischen Menge an Amidoanthrachinon gewonnen:



Dagegen war die Ausbeute bei den Dinitroanthrachinonen (1.5- und α-) unter Verwendung von Platinelektroden gering.

Nitroderivate des Phenyläthers unterwarfen C. Häusser-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 589. — [2]) Ibid. 7, 768. — [3]) D. R.-P. 116 942, 117 007; vergl. Elbs und Silbermann, Zeitschr. f. Elektrochem 7, 589. — [4]) Zeitsch. f. Elektrochem. 7, 741, 797.

mann und O. Schmidt [1]) in alkoholischer alkalischer Lösung der elektrolytischen Reduction. Es liefsen sich nur die entsprechenden Azoxyderivate vortheilhaft gewinnen, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit schon während der Operation gröfstentheils ausfielen. Bei fortgesetzter Stromzufuhr begann lebhafte Wasserstoffentwickelung, ohne dafs die Reduction weiter fortschritt:

$$2\,NO_2—C_6H_4—O—C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—O—C_6H_4—N—N—C_6H_4—O—C_6H_5$$
$$\diagdown O \diagup$$

Ueber die elektrolytische Darstellung des Benzidins hat W. Löb [2]) nähere Angaben gemacht. Es gelang ihm, die Ausbeuten auf 72 bis 74 Proc. der Theorie zu steigern, indem er die Zinnkathoden erst durch elektrolytische Abscheidung von Zinn herstellte, Temperaturen über 60° einhielt, die Säureconcentration 25,75 Proc. und Zinnchlorürconcentration zwischen 1 und 1,5 Proc. $SnCl_2$ wählte.

Zwei Patente der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. [3]) beziehen sich auf die elektrolytische Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen. Das erstere beruht im Gegensatz zu der bisher allgemein vertretenen Ansicht, der zu reducirende Körper müsse sich in Lösung befinden, darauf, dafs man Nitrokörper auch ohne besondere Lösungsmittel, wie Alkohol, in glatter Weise in Azo- und Hydrazoverbindungen überführen kann. Als Kathodenlauge dient eine alkalische Lösung von Zink, Zinn, Blei u. s. w., der der zu reducirende Nitrokörper zugesetzt wird. Als Kathode kann man entweder das Metall verwenden, dessen Lösung den Elektrolyten bildet, oder auch Eisen, Nickel, Platin u. s. w. Die Anode ist durch ein Diaphragma von der Kathode getrennt und besteht aus Kohle, Platin u. s. w., je nach der Natur der Anodenlauge, als welche Soda-, Natriumsulfat- oder -chloridlösung verwendet wird. Das zweite Patent ergänzt obiges Verfahren dahin, dafs bei Verwendung von solchen Kathodenmetallen, deren Oxyde, wie z. B. Bleioxyd, in Alkali löslich sind, die Reduction auch ohne Zusatz einer alkalischen Lösung von Metalloxyden stattfindet. In diesem Falle wird als Kathodenlauge aufser dem Nitrokörper nur eine wässerige Lösung von Aetzalkalien verwendet. Natürlich können statt letzterer auch alle Alkaliverbindungen, z. B. Chlornatrium, genommen werden, die unter dem Einflufs des Stroms an der negativen Elektrode Aetzalkali bilden.

Zu dem im Vorjahre [4]) referirten Patente der Firma C. F. Böhringer & Söhne ist ein Zusatzpatent [5]) genommen worden,

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3769. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 598. — [3]) D. R.-P. 121 899, 121 900. — [4]) Siehe dieses Jahrb. 10, 186 (1900). — [5]) D. R.-P. 121 835.

nach dem die Zinn- oder indifferente Kathode vorher mit einer Schicht Zinnschwamm überzogen und bei 60° mit niederern Stromdichten als früher gearbeitet wird, oder es geschieht z. B. die Darstellung von

$$NH_2-C_6H_4-NH_2 \longleftarrow NH_2-C_6H_4-N=N-C_6H_5$$

Phenylendiamin aus p-Amidoazobenzol,

von Amido-p-naphtol aus Orange II glatt, indem der Kathodenflüssigkeit (salzsaure Lösung von Amidoazobenzolchlorhydrat) eine geringe Menge elektrolytisch gefällten pulverförmigen Zinns beigemengt wird. Als Anodenflüssigkeit dient verdünnte Schwefelsäure, indem eine anodisch indifferente Anode und eine Zinn- oder indifferente Kathode verwendet wird.

Wir können das Capitel der Reductionen nicht abschliefsen, ohne noch wenigstens zwei Arbeiten zu besprechen, die ohne den elektrischen Strom durchgeführt wurden.

J. Pinnow[1]) hat die Frage experimentell beantwortet: Wie vermeidet man die Bildung chlorhaltiger Basen bei der Reduction der aromatischen Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure? Eine solche erfolgt nur, wenn in Orthostellung zur Nitrogruppe eine tertiäre Amidogruppe, ein Alkyloxyl (OCH_3) oder ein Alkyl vorhanden ist [$O.CH(C_2H_5).COOH$ scheint wie ein Alkyloxyl zu wirken[2])]; sie ist stets von einer starken Wärmeentwickelung begleitet, die die Umlagerung der primär gebildeten Phenylhydroxylamine in Aminophenole bezw. gechlorte Amine begünstigt. Um bei niederer Temperatur und in gröfserer Verdünnung zu arbeiten, mufs man ein Mittel zusetzen, das die Ueberspannung des Zinns beseitigt, das also ähnlich wie Platin bei der Wasserstoffentwickelung aus Zink und verdünnter Schwefelsäure wirkt. Als solches hat sich Graphit bewährt. m-Nitrodimethyltoluidin ging bis zur Hälfte in Dimethyltoluylendiamin über:



Die Versuche, den Körper nach W. Löb[3]) mit Zinn und Kohle in kurzgeschlossener Kette zu reduciren, hatten kein günstiges Resultat ergeben.

Eine neue Darstellungsmethode des Anilins und analoger Basen beschreiben P. Sabatier und J. B. Senderens[4]). Die oben[5]) erwähnte Hydrogenisation in Gegenwart fein vertheilter Metalle liefs sich auch zum Reduciren von Nitrokörpern verwenden, wobei am günstigsten reducirtes Kupfer wirkt. Leitet

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 63, 352. — [2]) C. A. Bischoff. Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1594. — [3]) Ibid. 29, 1391. — [4]) Compt. rend. 133, 321. — [5]) S. 136.

man auf dieses bei 300 bis 400° Dämpfe von Nitrobenzol und Wasserstoff, so tritt glatte Anilinbildung ein; dabei verändert sich das Kupfer nicht, so dafs die Reaction unbegrenzt lange mit ein und derselben Menge Metall ausgeführt werden kann. Fehlt es an überschüssigem Wasserstoff, so tritt Azobenzolbildung ein.

Frisch reducirtes Nickel wirkt leicht zu energisch. Es wurden folgende Processe beobachtet:

$$\text{bei } 200^\circ\ C_6H_5.NO_2 + 6H = 2H_2O + C_6H_5.NH_2$$
$$\text{„ } 250^\circ\ C_6H_5.NO_2 + 8H = 2H_2O + C_6H_6 + NH_3$$
$$\text{„ } 300^\circ\ C_6H_5.NO_2 + 26H = 2H_2O + 6CH_4 + NH_3$$

Letzterer Vorgang tritt natürlich nur bei einem sehr beträchtlichen Ueberschufs von Wasserstoff ein. Bei Gegenwart einer geringen Menge Wasserstoff bildet sich oberhalb 300° neben Anilin, Benzol und Ammoniak eine gewisse Quantität von Diphenylamin, ebenso beim Ueberleiten von Anilindämpfen über Nickel oberhalb 300°:

$$2C_6H_5{-}NH_2 = NH_3 + C_6H_5{-}NH{-}C_6H_5$$

Reducirtes Kobalt und (bei 450 bis 500°) reducirtes Eisen wirken wie Nickel. Fein vertheiltes Platin wirkt bei 230 bis 310° wie Kupfer, es besteht aber eine grofse Neigung zur Bildung von Hydrazobenzol:

$$2C_6H_5{-}NO_2 + 10H = C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_5 + 4H_2O,$$

wenn der Wasserstoffüberschufs nicht genügt. Den Wasserstoff kann man bei diesen Reductionen der Nitroverbindungen auch ersetzen durch Wassergas, gemischt aus gleichem Volum H und CO, sowie durch gereinigtes Leuchtgas.

Hydrolyse.

Verhältnifsmäfsig gering sind die Angaben über Spaltungen, die sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers oder der Alkalien vollziehen.

Einfache Phenoläther sollten nach L. Bouveault[1]) durch alkoholisches Alkali nicht spaltbar sein, während, im Gegensatz zu Anisol und Phenetol, Aether mehrwerthiger Phenole, z. B. Veratrol, partiell verseift werden. K. Störmer und B. Kahlert[2]) haben nun nachgewiesen, dafs es nur genügend langer Einwirkung und hoher Temperatur bedarf, um auch die erstgenannten Aether zu zerlegen:

$$CH_3{-}O{-}C_6H_5 + KOH = CH_3{-}OH + KO{-}C_6H_5$$

[1]) Bull. soc. chim. 19, 75. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1812.

Bei Verwendung der doppelten Kalimenge und der vierfachen Menge Alkohol waren nach 15stündigem Erhitzen auf 180 bis 200° aus Anisol 11,6, aus Phenetol 20 Proc. Phenol erhalten worden.

A. Mac Kenzie[1]) theilte mit, dafs von den beiden Isoamylestern der Nitrophtalsäure

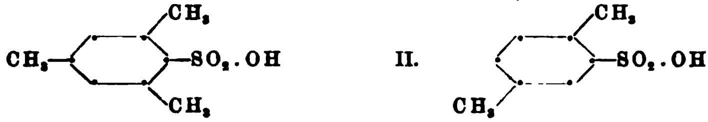


der α-Ester weit schwerer verseift wird als der β-Ester, und führt dies darauf zurück, dafs in ihm das Wasserstoffatom der „stärkeren", zur Nitrogruppe in Orthostellung befindlichen Carboxylgruppe durch Alkyl vertreten sei.

Bei seinen Studien über die Katalyse in concentrirten Lösungen begann M. Crafts[2]) mit der Hydrolyse der Sulfosäuren durch Salzsäure und andere starke Säuren. Gesteigerte Concentrationen und andere Einflüsse, die der Tendenz zur Ionendissociation entgegenwirken, befördern in hohem Mafse die Geschwindigkeit der hydrolytischen Spaltung. Aus den mitgetheilten 150 Bestimmungen an Metaxylolsulfosäure

$$C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{S}O_3H) + 2H_2O$$

mit Schwefelsäure, Salzsäure und mit Salpetersäure ging hervor, dafs die Ostwald'schen Definitionen der Katalyse nur in geringem Mafse auf diese Vorgänge anwendbar sind. Uns interessirt hier noch die specielle Angabe, dafs Mesitylensulfosäure (I) durch 38proc. Salzsäure etwa innerhalb 15 Minuten bei 80° fast vollständig zerlegt wird, während Pseudocumolsulfosäure (II) unter denselben Umständen nach 5 Stunden keine Spur von Pseudocumol gab, bei 100° aber nach $1^1/_2$ Stunden zu 25, nach $7^1/_2$ Stunden zu 100 Proc. gespalten war:

I.  II.

Ueberraschend leicht vollzieht sich nach Th. Curtius und C. Müller[3]) die Hydrolyse des Mandelsäureazids. Dieses zerfällt schon in gut gekühlter Lösung während der Darstellung aus dem

---

[1]) Chem. Soc. Journ. 79, 1135; vergl. W. Marckwald und A. Mac Kenzie, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 485; vergl. oben S. 113. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1350. — [3]) Ibid. 34, 2794.

Hydrazid der Mandelsäure durch den Diazotirprocess partiell im Sinne folgender Gleichung unter Bildung von **Benzaldehyd**:

$$C_6H_5.CH(OH).CO.N_3 + H_2O = CO_2 + NH_3 + N_2 + C_6H_5.CHO$$

Die übrigen bisher isolirten Säureazide müssen bekanntlich zuerst durch Kochen mit Wasser oder Alkohol in die Harnstoffe resp. Urethane übergeführt und dann mehr oder weniger energisch mit Säuren behandelt werden, um obige Spaltproducte zu liefern.

Verkettungen.

Durch die oben im Capitel „**Abspaltungen**" charakterisirten Auffassungen von J. U. **Nef**[1]) können Verkettungen, die auf Alkylirungen hinauslaufen, nunmehr in äufserst einfacher Weise erklärt werden. Entsprechend der Thatsache, dafs **Natriumalkoholate leichter** dissociiren als die **Alkohole** selbst, gelang die **Alkylirung** des **Anilins** mittelst der Natriumverbindungen und zwar wurde nur **ein** Wasserstoffatom substituirt. Oberhalb 250° lieferte Natriumäthylat und Anilin Aethylanilin, Natriumisoamylat und Acetanilid Isoamylanilin, Natriumisobutylat und Acetanilid Isobutylanilin:

$$C_6H_5.NH.H + NaO.CH{<}^{R}_{R_1} = C_6H_5.NH.H + {>}CRR_1 + NaOH =$$
$$C_6H_5.N{}^{H}_{H}{>}C{<}^{R}_{R_1} + NaOH$$

Die **Alkylirung** der **Fettsäuren**, z. B. mittelst Jodäthyl und Silberacetat, vollzieht sich nach folgendem Schema:

$$CH_3.CO.O.Ag + {}^{H}_{J}{>}CH.CH_3 = CH_3.CO.OH + AgJ + {<}CH.CH_3 =$$
$$CH_3.CO.{}^{O}_{H}{>}CH.CH_3 + AgJ.$$

Aethylacetanilid und **Natriumalkoholat** liefern bei 150 bis 200° eine **monoalkylirte Essigsäure**:

$${}^{C_6H_5}_{C_2H_5}{>}N.CO.CH_2.H + {}^{NaO}_{H}{>}C{<}^{R}_{R_1} = NaOH + {}^{R}_{R_1}{>}C{<} +$$
$$H.CH_2.CO.N{<}^{C_6H_5}_{C_2H_5} = NaOH + {}^{R}_{R_1}{>}C{<}^{H}_{CH_2}.CO.N{<}^{C_6H_5}_{C_2H_5} =$$
$${}^{R}_{R_1}{>}C{<}^{H}_{CH_2}.CO.ONa + HN{<}^{C_6H_5}_{C_2H_5}$$

Mit diesen Beispielen müssen wir uns begnügen, um den Sinn der neuen Auffassung, deren Zulässigkeit experimentell bestätigt wurde, zu charakterisiren.

Von speciellen **Verkettungsreactionen** besprechen wir in erster Linie das Schema

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 318, 138 bis 230.

1. C⟶ ⟵C.

In analoger Weise wie Amylalkohol[1]) lassen sich nach M. Guerbet[2]) auch Oenanthylalkohol (I) und Caprylalkohol (II) durch Umsetzung mit ihren resp. Natriumverbindungen zu Di- und Trialkoholen verketten:

$$\text{I. } C_7H_{16}O \longrightarrow C_{14}H_{30}O;\ C_{21}H_{44}O,$$
$$\text{II. } C_8H_{18}O \longrightarrow C_{16}H_{34}O;\ C_{24}H_{50}O.$$

Dabei entstehen zugleich die entsprechenden Säuren: Oenanthylsäure, $C_7H_{14}O_2$, und Diönanthylsäure, $C_{14}H_{28}O_2$; die Siedepunkte der Alkohole sind die folgenden:

	Mono-	Di-	Tri-	
Siedepunkt bei	174—175° Luftdruck	151,5—152,5° 13 mm	202—206° 13 mm	Oenanthylalkohol
Siedepunkt bei	178—179° Luftdruck	: 173° 13 mm	227—230° 13 mm	Caprylalkohol

Di- und Trialkohole sind secundäre Alkohole.

Weit zahlreicher als mit Alkoholen wurden Verkettungen mit Aldehyden erzielt. So gewannen Ch. Moureu und H. Desmots[3]) primäre Acetylenalkohole durch Umsetzung von fein gepulvertem Trioxymethylen mit der Mononatriumverbindung eines Acetylenkohlenwasserstoffs:

$$R—C\equiv C—Na + CH_2O = R—C\equiv C—CH_2—O—Na.$$

Die Ausbeute betrug etwa 30 Proc. Beschrieben sind

Amylpropiolalkohol, $CH_3(CH_2)_4.C \vdots C.CH_2.OH$, Siedepunkt 97° bei 13 mm,
Phenylpropiolalkohol, $C_6H_5.C \vdots C.CH_2.OH$, Siedepunkt 146° bei 16 mm.

Beide Alkohole reduciren ammoniakalische Silberlösung und bilden, wie die meisten Verbindungen mit dreifacher Bindung, mit wässeriger concentrirter Sublimatlösung weifse Niederschläge.

Ueber die Condensation der Aldehyde unter einander wird schon seit vielen Jahren von Ad. Lieben und seinen Schülern gearbeitet. Dieser Autor hatte früher[4]) folgende Regel aufgestellt: Sauerstoff der einen Aldehydmolekel spaltet sich mit dem Wasserstoff der Methylengruppe, die der Aldehydgruppe der anderen Molekel benachbart ist, als Wasser ab, und die beiden Reste vereinigen sich zur Molekel eines neuen ungesättigten Aldehydes. Weiterhin[5]) hat sich herausgestellt, dafs eine an CHO gebundene CH-Gruppe leichter ihren Wasserstoff an den Aldehydsauerstoff abgiebt, als eine CH_2-Gruppe und letztere wieder leichter als Methyl. Aldehyde, die an dem der CHO-Gruppe benachbarten Kohlenstoff keinen Wasserstoff besitzen, können mit Aldehyden Aldole bilden,

---

[1]) Compt. rend. 128, 511, 1002. — [2]) Ibid. 132, 207, 685. — [3]) Ibid. 132, 1223. — [4]) Monatsh. f. Chem. 4, 11. — [5]) Ibid. 22, 289.

die noch Wasserstoff abgeben können. Wenn an das mit der Aldehydgruppe verbundene Kohlenstoffatom zwei oder drei Wasserstoffatome gebunden sind, so können diese Wasserstoffatome ebenso viele Molekeln des sich nur mit seinem Sauerstoff an der Reaction betheiligenden Aldehyds binden. Dies ist besonders beim Formaldehyd der Fall. Dafs Tollens hier nie Aldole, sondern immer Alkohole erhalten hat, lag an den von ihm angewendeten condensirenden Agentien. Als solche werden von Lieben vorwiegend alkalisch reagirende benutzt: Natriumacetat, Alkalibicarbonat, -carbonat, kaustische Alkalien in wässeriger bezw. letztere auch in alkoholischer Lösung. Die Wirkung dieser Verbindungen ist eine gleichartige, aber graduell verschiedene: Natriumacetat wirkt am schwächsten, kaustisches Alkali am stärksten. Die Versuchstemperatur spielt eine grofse Rolle. Bei Aldehyden, die Wasserstoff am α-C enthalten, nimmt die Condensationstendenz im Allgemeinen mit steigendem Molekulargewicht ab. Das erste Product (Aldol I) tritt nur auf, wenn von den zwei in Reaction tretenden Aldehyden wenigstens eines an α-C gebundenen Wasserstoff enthält; günstigste Bedingung: 8 bis 15° in Kaliumcarbonatlösung.

I. R.CH(OH).CRH.CHO II. R.CH=CR.CHO.

Der ungesättigte Aldehyd (II) bildet sich, wenn eine der Aldehydmolekeln CH_2 oder CH_3 in α-Stellung enthält: bei 90 bis 150° in Natriumacetatlösung. Die für Benzaldehyd bekannte Umsetzung:

$$2\,C_6H_5.CHO + H_2O = C_6H_5.CH_2.OH + C_6H_5.COOH$$

findet sich analog bei der Combination von Isobutyraldehyd mit manchen Aldehyden, indem unter dem Einflufs des Alkalis isobuttersaures Salz entsteht, daneben aber sich ein zweiwerthiger Alkohol (Glykol) bildet:

$$3\,C_4H_8O + KOH = C_8H_{18}O_2 + KC_4H_7O_2.$$

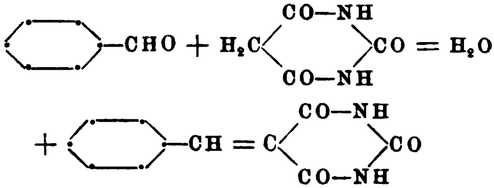
Auf die Gruppeneintheilung der Aldehyde und auf die Uebersicht ihrer Eigenschaften, die im Original in einer Tabelle zusammengestellt sind, kann hier nicht eingegangen werden. Die frisch destillirten Aldole sind dünnflüssig, beim Stehen werden sie dickflüssig, krystallisiren zuweilen und haben dann das doppelte Molekulargewicht; sie enthalten sämmtlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Während Benz-, o-Nitro-, o-Amidobenzaldehyd sich mit Barbitursäure in monomolekularem Verhältnisse verketten (I) [1])

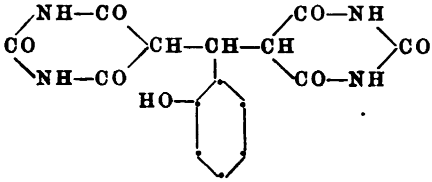
---

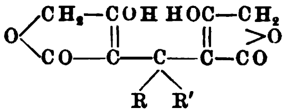
[1]) M. Conrad und H. Reinbach, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1341.

und auch p-Oxy- und p-Dimethylaminobenzaldehyd[1]) nach diesem Schema reagiren:

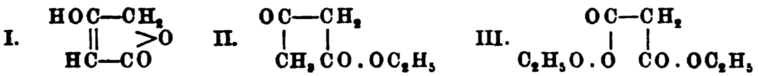
I. 

liefert o-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) das Gebilde II:

II. 

III. 

Derivate der Formel III erzeugte L. Wolff[2]), indem er Tetronsäure mit beliebigen Aldehyden, Ketonen, Ketonsäuren in kalter, wässeriger Lösung condensirte. Die Processe spielen sich aufserordentlich rasch ab, so dafs die Tetronsäure (I) in dieser Beziehung den Acetessig- (II), Malonester (III)



und verwandte Verbindungen übertrifft, die sich nur bei Gegenwart von Condensationsmitteln mit Aldehyden zu condensiren vermögen.

Den Wasserstoff des Chloroforms machte M. Guédras[3]) dem Aceton gegenüber dadurch beweglich, dafs er das Gemisch gleicher Volumina dieser Körper tropfenweise auf KOH brachte, dann auf 30° und später auf 50 bis 60° erwärmte. Nach der Gleichung:

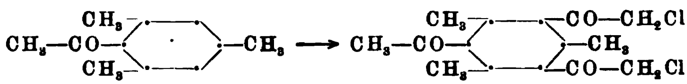
$$Cl_3CH + CH_3.CO.CH_3 = Cl_3C-C\begin{matrix}CH_3\\ OH\\ CH_3\end{matrix}$$

bildete sich Trichlortertiärbutylalkohol. Derselbe stellt weifse, campherähnliche Krystalle dar vom Schmelzp. 80 bis 81°,

[1]) A. Weinschenk, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1685. — [2]) Liebig's Ann. f. Chem. 315, 145. — [3]) Compt. rend. 133, 1031.

Siedep. 167°. Er soll als locales Anästheticum verwendet werden und besitzt auch antiseptische Eigenschaften.

Für die Einführung von Acetylgruppen in das Benzol hatte V. Meyer[1]) auf Grund seiner Erfahrungen die Regel aufgestellt, dafs die zweifache Acetylirung nach der Friedel-Craft'schen Reaction leicht und fast quantitativ gelingt, wenn beide Acetylgruppen zwischen zwei orthoständige Methylgruppen treten müssen. Sie bleibt ganz aus, wo dies nicht der Fall sein kann. Wie Acetyl verhält sich auch Chloracetyl. F. Kunckell und A. Hildebrandt[2]) versuchten nun einen dritten Acetylrest einzuführen. Ein Triketon bildete sich verhältnifsmäfsig leicht, als Acetylmesitylen mit Chloracetylchlorid und der dreifachen Menge Aluminiumchlorid behandelt wurde:



Nie ist es aber gelungen, trotz mannigfaltiger Versuche drei gleichnamige Reste, weder Acetyl noch Chloracetyl in das Mesitylen einzuführen.

Eine Verkettung, die gleichfalls auf der Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure beruht, beschrieben R. Scholl und E. Bertsch[3]). Das aus Knallquecksilber bei niederer Temperatur durch Salzsäure erhältliche Monochlorformaldoxim[4]) wirkt auf einwerthige Phenole nicht, auf mehrwerthige aber so ein, dafs alle jene, die metaständige Hydroxyle und eine freie Parastelle besitzen, im Sinne folgender Gleichung reagiren:



Die Ausbeuten sind schon beim Resorcin gut und erreichen beim Phloroglucin die theoretische Höhe. Die entstehenden Aldoxime können leicht durch heifse, wässerig verdünnte Schwefelsäure in die Aldehyde übergeführt werden; die Reaction ist ein Analogon der von Gattermann und Köbner[5]) aufgefundenen Synthese von Phenolaldiminen aus mehrwerthigen Phenolen mit metaständigen Hydroxylen, Blausäure und Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung. Bei aromatischen Aminen konnte obige Reaction nicht durchgeführt werden, dagegen war R. Scholl früher[6]) die Synthese aromatischer Aldoxime bei den Kohlenwasserstoffen geglückt, indem er Knallsäure unter dem Einflusse

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1413, 2564. — [2]) Ibid. 34, 1826. — [3]) Ibid. 34, 1441. — [4]) Ibid. 27, 2816. — [5]) Ibid. 32, 278. — [6]) Ibid. 33, 392.

von Aluminiumchlorid mit Benzol im Sinne folgender Gleichung umsetzte:

$$C_6H_6 + C:N.OH = C_6H_5.CH:N.OH.$$

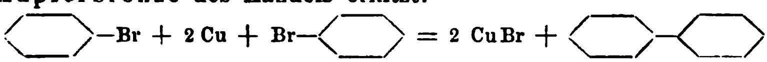
Die Verkettung tertiärer aromatischer Amine erzielte E. Rosenthal[1]). Schwefelsäure wirkt auf tertiäre aromatische Amine nicht nur oxydirend (I), sondern auch sulfonirend (II):

$$\text{I. } 2(CH_3)_2N.C_6H_5 + H_2SO_4 = SO_2 + 2H_2O + (CH_3)_2N.C_6H_4.C_6H_4.N(CH_3)_2,$$

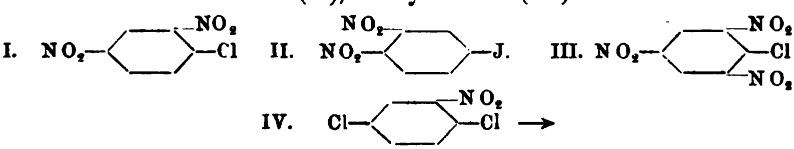
$$\text{II. } (CH_3)_2N.C_6H_5 + H_2SO_4 = H_2O + (CH_3)_2N.C_6H_4.SO_2.OH.$$

Ersterer Procefs erreicht bei 40 Proc. nach dem Verfahren von Lauth[2]) sein Maximum, während in der Hauptsache Sulfosäuren (II) entstehen. Quantitativ verläuft nach Rosenthal die Verkettung, wenn man bei 180 bis 220° die Zersetzung der Schwefelsäure durch Zusatz geringer Mengen reactionsfähiger Substanzen anregt. So wirkt, wie nach anderweitigen Erfahrungen zu erwarten war: Quecksilber, ferner eine Reihe von organischen Verbindungen, die bei jener Temperatur Schwefelsäure in schweflige Säure zu verwandeln geeignet sind: verschiedene Nitrokörper, Aldehyde, Diphenylamin, Terpentinöl und Andere.

Auf eine andere Weise Diphenylderivate zu erzeugen, ist F. Ullmann und J. Bielecki gelungen[3]). Das Verfahren beruht darauf, dafs man gewisse aromatische Halogenverbindungen mit Kupferbronze des Handels erhitzt:

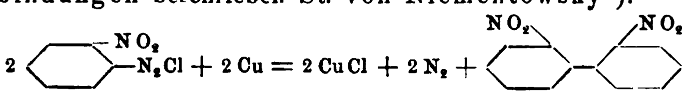


Verwendet können werden o-Chlor-, o-Bromnitrobenzol, m-Jodnitrobenzol (nicht m-Chlor- und m-Brom-), ebenso nur p-Jodnitrobenzol glatt, ferner 4-Chlor- oder 4-Brom-1.3-Dinitrobenzol (I), 4-Jod-1.2-Dinitrobenzol (II), Pikrylchlorid (III):



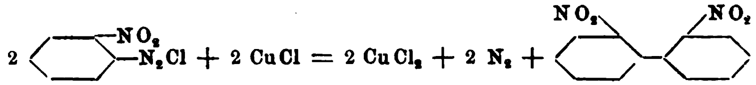
Die 1.4-Dihalogen-2-Nitrobenzole reagiren nur mit einem, dem o-Halogenatom (IV). Ferner wurden die entsprechenden Bromnitrobenzoësäureester und auch α-Jodnaphtalin der Reaction mit Erfolg unterworfen.

Die Erzeugung von Diphenylderivaten aus den Diazoniumverbindungen beschrieben St. von Niementowsky[4]):



[1]) D. R.-P. 127179, 127180. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 41. — [3]) Ibid. 24, 2174, 3802; D. R.-P. 126961; franz. Patent 309467. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3325.

sowie F. Ullmann und W. R. Forgan[1]), die die Sandmeyer'sche Reaction dahin abänderten, dafs sie eine Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure zur kalten Diazolösung hinzufügten:



2. C→ ←O→ ←C.

Eine gröfsere Studie über die Aetherification mittelst organischer Salze hat G. Oddo[2]) veröffentlicht. Alle gesättigten, primären, fetten Alkohole werden ätherificirt, wenn man sie mit Kupfersulfat, Stannosulfat, Eisenchlorid oder Chlorzink auf 200° erwärmt. Diese Fähigkeit der Aetherbildung nimmt mit wachsendem Molekulargewicht zu, ist aber abhängig von der Gegenwart von Seitenketten, die der Hydroxylgruppe benachbart sind. Isobutylalkohol z. B. giebt mit Kupfersulfat neben dem Isobutyläther wenig Isobuten, mit Eisenchlorid oder Stannosulfat schon beim Verhältnifs 10 : 1 gar keinen Aether mehr, sondern Diisobuten:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CH-CH_2-OH \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>CH:CH_2 \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>C(CH_3)-CH=C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Aehnlich entsteht aus Isamylalkohol Dimethylallen. Bei den aromatischen Alkoholen, von denen hauptsächlich Benzylalkohol und Cuminalkohol studirt wurden, ergab sich Folgendes:

1. Anorganische Hydrate mit basischem Charakter [Na_2O, CaO, ZnO, KOH, $Fe(OH)_3$, $Sn(OH)_2$] wirken auch bei langem Erhitzen nicht, Sb_2O_3, As_2O_3 schwach, P_2O_5 schon in Spuren heftig ätherificirend.

2. Alkali- und Erdalkalicarbonate wirken nicht; AgCl wirkt nicht auf Benzyl-, wohl aber auf Cuminalkohol; $MgCl_2$ wirkt schwach, besser wirken Cd-, Hg-, $CoCl_2$, sowie JCl, noch besser die Chloride von Cu, Al, Sb und SCl_2, am schnellsten aber $ZnCl_2$, $SnCl_2$ und $SnCl_4$.

3. HCl und Alkylchloride ätherificiren langsam, H_2SO_4 schon in Spuren rasch, von Sulfaten sind die der Alkalien und Erdalkalien inactiv, die des Magnesiums und Mangans wirken nur auf Cuminalkohol. Langsam wirken die Sulfate von Zn, Cd, Co, Ni, Fe und die Alaune, rasch die von Cu und Al, sehr rasch Stannosulfat.

4. Die Fähigkeit zur Aetherbildung nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu; bei gleicher Kohlenstoffanzahl ist diese Fähigkeit in der aromatischen Reihe gröfser als in der Fettreihe.

Die Stabilität nimmt umgekehrt mit Zunahme der Molekulargröfse und der sterischen Complicirtheit ab. Auf die Discussion über den Mechanismus der verschiedenen Aether-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3802; vergl. E. Börnstein, ibid. 34, 3968. — [2]) Gazz. chim. ital. 31, I, 285—374.

bildungsprocesse können wir hier nicht näher eingehen, wollen aber darauf hinweisen, dafs Oddo geneigt ist, auf die Ansicht Liebig's zurückzugreifen:

$$2\,HO.SO_2.O.C_2H_5 = SO_3 + H_2SO_4 + (C_2H_5)_2O$$
$$SO_3 + HO.C_2H_5 = HO.SO_2.O.C_2H_5$$

Er erörtert ferner die Möglichkeit, dafs die Aethylschwefelsäure Mono- und Dialkoholat bilde, welch letztere dann bei 140° unter Entstehung von Aether zerfallen könnten:

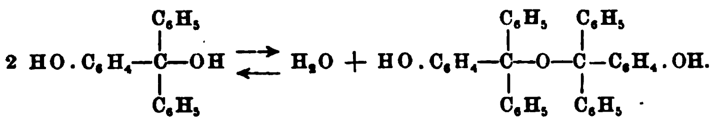
$$HO.SO_2.O.C_2H_5 \longrightarrow {}^{HO}_{HO}{>}SO(OC_2H_5)_2 \longrightarrow (HO)_3S(OC_2H_5)_3.$$

Unter den verschiedenen Verfahren, die O. N. Witt und F. Schneider[1]) zur Darstellung des α-Naphtyläthyläthers ausprobirt haben, geben sie der Combination von Naphtolalkali mit Kaliumäthylsulfat den Vorzug, indem das Gemisch von 72 g Naphtol, 85 ccm einer 36 procentigen Kalilauge und 90 g krystallisirtem Kaliumäthylsulfat sechs Stunden auf 150° erhitzt wird. Die Ausbeute betrug 75 bis 80 Proc. der Theorie.

Eine „leichte Aetherbildung"[2]) beobachtete H. Stobbe[3]). Benzhydrol geht nämlich beim Kochen mit Wasser theilweise in Benzhydroläther über:

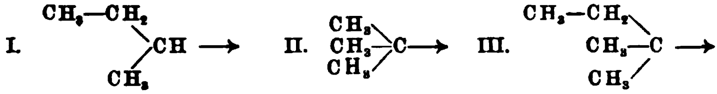
$$(C_6H_5)_2CH.OH + HO.CH(C_6H_5)_2 = H_2O + (C_6H_5)_2CH.O.CH(C_6H_5)_2.$$

Ein besonders labiles Verhältnifs besteht nach A. Bistrzycki und C. Herbst[4]) zwischen dem p-Oxytriphenylcarbinol und seinem Aether:



Bei 70° vollzieht sich die Abspaltung des Wassers, beim Umkrystallisiren aus 50proc. Essigsäure die Wiederaufnahme desselben.

Aether des p-Nitrophenols haben L. Spiegel und S. Sabbath[5]) erhalten und zwar mit Alkylresten und mit dem Allyl- und Benzylradical. Von ersteren konnte zwar noch Isobutyl (I), auf keine Weise aber Tertiärbutyl (II) und Tertiäramyl (III) in Reaction[6]) gebracht werden:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3171. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 10, 192 (1900). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1967. — [4]) Ibid. 34, 3075. — [5]) Ibid. 34, 1935. — [6]) Vergl. C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2616.

J. E. Mac Kenzie[1]) hat die Verkettungen mittelst Natriumalkoholaten und Dihalogenverbindungen weiter studirt. Vom Benzophenonchlorid aus konnte er neuerdings:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} Na-O-C_3H_7 \\ Na-O-C_3H_7 \end{matrix} = \begin{matrix} NaCl \\ NaCl \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} O-C_3H_7 \\ O-C_3H_7 \end{matrix}$$

die Dipropyl- (Schmelzp. 33 bis 34,5°) und die Diisobutylverbindung (Schmelzp. 36 bis 38°) gewinnen. Dagegen gelang nicht die Darstellung des Diamyloxydiphenylmethans, da diese Verbindung zu leicht unter Bildung von Benzophenon dissociirt und ebenso wurde nicht das Diphenylderivat (I), sondern an seiner Stelle Dihydroxytetraphenylmethan II (?) erhalten, als Benzophenonchlorid mit Natriumphenolat umgesetzt wurde:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} O-C_6H_5 \\ O-C_6H_5 \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} C_6H_4-OH \\ C_6H_4-OH \end{matrix}$$

Letztere Verbindung, deren Bildung überrascht, da sonst der Bildung von Tetraphenylmethanderivaten grofse Schwierigkeiten sich entgegenzustellen pflegen, krystallisirt mit 2 Mol. Krystalläther.

Beim Benzalchlorid gehen die meisten Verkettungen normal:

$$C_6H_5-CH \!<\! \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} Na-O-CH_3 \\ Na-O-CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} NaCl \\ NaCl \end{matrix} + C_6H_5-CH \!<\! \begin{matrix} O-CH_3 \\ O-CH_3 \end{matrix}$$

Nur Natriumbenzylat liefert Stilben:

$$2\,C_6H_5 . CHCl_2 + 4\,NaO . CH_2 . C_6H_5 = C_6H_5 . CH:CH . C_6H_5 + 4\,NaCl + 2\,OCH . C_6H_5\ [?] + 2\,HO . CH_2 . C_6H_5$$

und Phenol giebt Dihydroxytriphenylmethan:

$$C_6H_5 . CHCl_2 + 2\,C_6H_5 . OH = 2\,HCl + C_6H_5 . CH(C_6H_4 . OH)_2.$$

Wendet man aber bei den aufgeführten Reactionen höheren Druck an, so erhält man nach folgender Gleichung Chloride:

$$RONa + C_6H_5 . CHCl_2 = NaCl + C_6H_5 . CHO + RCl.$$

Auf diese Weise wurde Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Benzylchlorid dargestellt.

Ueber die Geschwindigkeit der Esterbildung und die Beziehung zur elektrischen Leitfähigkeit der α-, β-, γ- und δ-Halogenfettsäuren hat D. M. Lichty[2]) gearbeitet. Der Vergleich zwischen den gechlorten und gebromten Säuren zeigte, dafs die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung bei letzteren nicht weit hinter derjenigen der Chlorverbindungen zurücksteht, was auch mit der elektrischen Leitfähigkeit übereinstimmt. Vermindert wird

[1]) Chem. Soc. Journ. 79, 1204; vergl. ibid. 69, 985. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 319, 369.

die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung durch steigendes Atomgewicht des Halogens in derselben Stellung, durch Entfernung des Halogens vom Carboxyl, durch steigendes Molekulargewicht der Säure. Diese Unterschiede verschwinden mit der Zeitdauer der Einwirkung, so dafs die Grenzwerthe, falls nicht Zersetzung eintritt, ungefähr gleich bleiben. In den meisten Fällen treten schon Halogenionen auf, ehe der Grenzwerth erreicht ist. Mit einigen Zahlen müssen wir uns hier begnügen:

Säuren	Affinitätsconstanten 100 k	Procent Ester nach		
		$^1/_2$ Stunde	1 Stunde	x Stunden
α-Chlorpropion-	0,1465	12	21	67 (32 h)
α-Chlorbutter-	0,1390	6	10	67 (64 h)
β-Chlorpropion-	0,0086	3	7	69 (32 h)
β-Chlorbutter-	0,0089	2	5	65 (16 h)
γ-Chlorbutter-	0,0030 (?)	21	55 [1]	66 (126 Min.)
δ-Chlorvalerian-	0,0020	—	14	46 (4 h)
Bromessig-	0,138	25	36	67 (48 h)
α-Brompropion-	—	9	14	64 (16 h)
α-Brombutter-	—	5	8	68 (64 h)

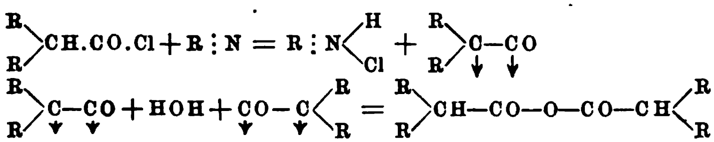
An die Esterificationsprocesse wollen wir noch einige Beobachtungen über die Bildung von Säureanhydriden schliefsen.

A. Michael [2]) erhitzte Röhren, die mit Essigsäureanhydrid und propion- bezw. butter-, normal- und isocapronsaurem Natrium beschickt waren, kurze Zeit auf 100°. In allen Fällen entstand Natriumacetat:

$$\begin{matrix} CH_3.CO.O.CO.CH_3 \\ C_2H_5.CO.ONa + NaO.CO.C_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3.CO.ONa + NaO.CO.CH_3 \\ C_2H_5.CO.O.CO.C_2H_5 \end{matrix}$$

und das dem angewandten Salz entsprechende Anhydrid und zwar in so guter Ausbeute, dafs diese Methode die vortheilhafteste Darstellungsweise für Anhydride der einbasischen Säuren von der vierten Reihe an bietet.

E. Wedekind [3]) gewann Säureanhydride, indem er Carbonsäurechloride auf tertiäre Basen einwirken liefs und die intermediär gebildeten unbeständigen zu Polymerisationen neigenden Gebilde durch Wasser zersetzte:



[1]) Nach 70 Min. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 918. — [3]) Ibid. 34, 2070.

Auf einem analogen Procefs beruht die Bildung des Brenzschleimsäureanhydrids, das E. Baum[1]) aus Brenzschleimsäurechlorid und wässeriger Methylaminlösung bezw. in ätherischer Lösung durch Einwirkung von Pyridin erhielt.

A. E. Tschitschibabin[2]) bekam glatt Benzoë- bezw. Essigsäureanhydrid, als er die entsprechenden Säuren und Chloride auf Pyridin wirken liefs:

$$R.CO.Cl + R.CO.OH + C_5H_5N = C_5H_5N,HCl + R.CO.O.CO.R.$$

Auch ein gemischtes Essig-Benzoësäureanhydrid, das sich indefs langsam zersetzte, konnte so erhalten werden, dagegen gab Benzoylchlorid mit Palmitin- bezw. p-Brombenzoësäure in Gegenwart von Pyridin nur ein Anhydridgemisch, das sich durch Lösungsmittel trennen liefs.

Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co.[3]) stellen Essigsäureanhydrid dar, indem sie an Stelle der bisher verwendeten Säurechloride, z. B. Sulfurylchlorid[4]), gleichzeitig Chlor und schweflige Säure auf die Salze der Essigsäure einwirken lassen.

3. C→ ←S→ ←C.

Die Verkettung von Mercaptylresten mit Ketonsäurederivaten, z. B.

$$\begin{array}{l} CH_3{-}CO \\ \quad\;| \\ C_2H_5O.CO.CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} HS{-}CH_2.X \\ HS{-}CH_2.X \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_3{-}C{<}\begin{array}{l} S{-}CH_2.X \\ S{-}CH_2.X, \end{array} \\ \quad\;| \\ C_2H_5O.CO.CH_2 \end{array}$$

hat Th. Posner[5]) an der Lävulinsäure und ihrem Aethylester, am Acetessigester, seinen Mono- und Dialkylsubstitutionsproducten durchgeführt. Am leichtesten liefs sich das Benzylmercaptan zur Reaction bringen, dann folgte das Aethylmercaptan, das ersterem meist gleichkommt, zuweilen nachsteht, in vereinzelten Fällen aber es sogar übertrifft. Das Amylmercaptan zeigt gröfsere Trägheit, auch weisen die entstandenen Verbindungen eine geringere Beständigkeit auf. Aufserordentlich stark herabgemindert ist die Reactionsfähigkeit bei dem Phenylmercaptan. Beim Acetessigester selbst entstehen beständige Mercaptole, die sich in guter Ausbeute zu Disulfonen oxydiren lassen:

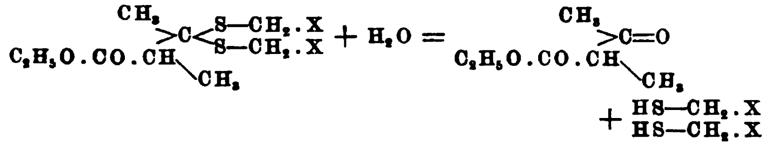
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5O.CO.CH_2 \end{array}{>}C{<}\begin{array}{l} S{-}CH_2.X \\ S{-}CH_2.X \end{array} + 2\,O_2 = \begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_5O.CO.CH_2 \end{array}{>}C{<}\begin{array}{l} SO_2{-}CH_2.X \\ SO_2{-}CH_2.X \end{array}$$

Bei den monoalkylirten Acetessigestern findet zwar die gleiche Reaction noch statt, aber die Ausbeute ist stets eine sehr

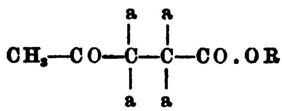
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2505. — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 404. — [3]) D. R.-P. 127 350. — [4]) D. R.-P. 63 593. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2643.

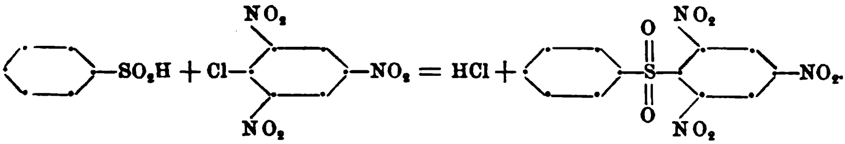
geringe und die Mercaptole zeigen eine starke Tendenz unter Rückbildung der Ketogruppe zu zerfallen:



Bei den Dialkylacetessigestern ist die Reactionsfähigkeit der Ketogruppe so stark herabgemindert, dafs die entsprechenden Disulfone mit voller Sicherheit nur mit Aethyl- und Benzylmercaptan und zwar nur aus dem Dimethylacetessigester und nur in sehr geringer Ausbeute isolirt werden konnten. Steht die Carbonylgruppe in γ-Stellung, so findet keine nachweisbare Beeinflussung mehr statt, d. h. Lävulinsäure und ihr Ester reagirten mit allen Mercaptanen glatt zu Mercaptolen, die zu sehr beständigen Disulfonen oxydirt werden konnten. Der Einflufs von substituirten Radicalen für die mit a bezeichneten Stellen wurden nicht studirt:



Ueber eine neue Synthese aromatischer Sulfone berichteten F. Ullmann und G. Pasdermadjian[1]). Sie beruht darauf, dafs Benzolsulfinsäure in alkoholischer Lösung mit Pikrylchlorid, Chlordinitrobenzol im offenen Gefäfse, mit o- und p-Chlornitrobenzol, Chlornitrobenzoësäure unter Druck bei Gegenwart von Natriumacetat reagirt:



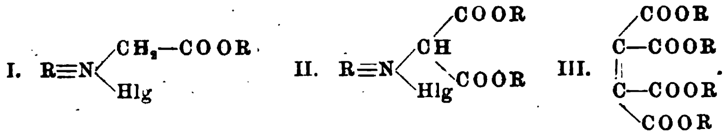
4. C→ ←N→ ←C.

Nach A. Eibner[2]) stieg beim Vermischen molekularer Mengen von Anilin mit den nachbenannten Aldehyden die Temperatur auf 100° bei Form- (42 proc. Lösung), Acet- (abs.), Propyl- (abs.) Aldehyd; auf 69° bei Oenanthol; auf 66° bei i-Valeraldehyd; auf 59° bei i-Butyr- und bei Benzaldehyd; auf 55° bei Salicylaldehyd. Dafs der i-Butyraldehyd dem Benzaldehyd so nahe steht, kann wohl mit seiner verzweigten Kette zusammenhängen.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1150. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 316, 99.

Das Ausbleiben einer Verkettung beobachtete E. Wedekind[1]), als er Benzylpiperidin mit Brommalonsäuremethylester in Reaction brachte. Während sich bekanntlich die Halogenessigester an tertiäre Basen addiren (I), blieb hier die Bildung der Ammoniumverbindung (II) aus und es entstand, wie zumeist bei solchen Malonesterderivaten, als „Ausweichproduct" der Aethylentetracarbonsäureester von C. A. Bischoff[2]) (III):



Um die Additionsgrenze tertiärer Amine weiter zu charakterisiren, hat E. Wedekind[3]) Dimethylanilin 48 Stunden mit den Jodiden (I) bei Zimmertemperatur stehen gelassen und bei den unter II aufgeführten nach dieser Zeit noch zwei Stunden auf 100° erwärmt:

$$C_6H_5-N{<}^{CH_3}_{CH_3} + J.R = {}^{C_6H_5}_{R}{>}\overset{J}{N}{<}^{CH_3}_{CH_3}.$$

Die Ausbeute betrug in Procenten (abgerundetes Mittel) bei

	$CH_2:CH$	$CH_2CH_2C_6H_5$	CH_2CH_3	CH_2,			
I.	92	89	83	16			

	CH_3	CH_2	CH_2CH_3	CH_2	CH_2	$CH_2(CH_3)_2CH$	i-C_5H_{11}	i-C_4H_9.
II.	28			17		5	3	1,5

Die Reactionsträgheit des Aethyls fällt auf, wurde aber bei fettaromatischen Aminen stets beobachtet. Die Geschwindigkeiten sind natürlich nur relative, so läfst sich z. B. das Aethyldimethylanilinjodid, das oben nur mit 16 Proc. Ausbeute figurirt, quantitativ erhalten, wenn man Jodmethyl auf Aethylmethylanilin einwirken läfst. Die Einführung einer dritten verzweigten Kette stöfst auf Schwierigkeiten, so setzt sich Diisopropylanilin mit Methyljodid noch zu 45, mit Isopropyljodid aber nur zu 1,4 Proc. um.

Den Einflufs von Methyl auf die Reactionsgeschwindigkeit der Arylhydroxylamine haben E. Bamberger und A. Rising[4]) aufgeklärt. Obwohl keine exacten Geschwindigkeitsmessungen angestellt wurden, lassen die Versuche doch deutlich erkennen, dafs methylfreie und metamethylirte Verbindungen gleich oder doch annähernd gleich schnell reagiren; die paramethylirten aufserordentlich viel langsamer und noch etwas langsamer die orthomethylirten. Nachdem obige Erkenntnifs an der Reaction:

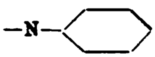
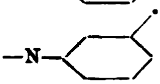
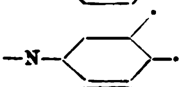
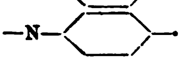
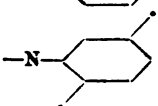
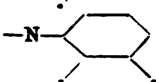
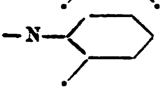
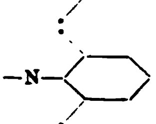
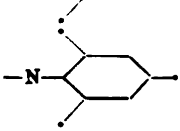
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2078. — [2]) Ibid. **29**, 1283, 1286, 1746. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. **318**, 90. — [4]) Ibid. **316**, 257.

$$C_6H_5{-}NH{-}OH + C_6H_5{-}NO = H_2O + C_6H_5{-}\underset{\diagdown\ O\ \diagup}{N{-}N}{-}C_6H_5$$

erworben war, wurden noch bei der Bildung von Azohydroxyamiden:

$$Ar{-}NH{-}OH + Cl{-}N_2{-}C_6H_5 = HCl + Ar{-}N{<}^{N_2-C_6H_5}_{OH},$$

aus Diazobenzol und den folgenden Arylhydroxylaminen die Umsetzungsprocente nach 80 Minuten (in schmelzendem Eis) ermittelt:

Formel des Arylhydroxylamins (• = CH_3)	Ausbeute in Procenten der Theorie			
	Rohproduct	Schmelzp. Grad	reines Product	Schmelzp. Grad
	98,5	126 bis 127	98,5	126 bis 127
	96,6	125,5	96,6	125,5
	95,5	140	95,5	140 bis 141
	90,3	122	83,1	124
	79,2	82 bis 95	70,9	111,5
	76,7	97 bis 98	?	105
	74,9	72 bis 78	70	79
	51,9	40 bis 64	47	82,5 bis 83
	51,1	80 bis 96	4,1	113
	3,9	fast reines Nitrosomesitylen		

Also ist bei der trimethylirten Base mit zwei Orthosubstituenten die Fähigkeit zur Bildung eines Azohydroxamids überhaupt erloschen. Ob und wie weit meta-ständige Methyle den antireactiven Einfluſs der para-ständigen compensiren können, läſst sich aus vorstehenden Zahlen noch nicht mit Sicherheit entnehmen. Jedenfalls haben wir hier wieder die Gruppirung, daſs Ortho- und Parastellung sich in dynamischer Beziehung gleichartig und verschieden von der Metastellung verhalten.

5. C→ ←O→ ←C→ ←N.

Die Studien über Verkettungen[1]) sind im letzten Jahre auf Repräsentanten des vorstehenden Schemas ausgedehnt worden, indem einerseits die Umsetzung von Natriumphenolat mit gebromten Fettsäureamiden, -aniliden u. s. w. (I), andererseits die Einwirkung von α-Phenoxyfettsäurechloriden auf aromatische Basen durchgeführt wurde (II)[2]):

$$\text{I.}\quad C_6H_5-O-Na + Br-\underset{b}{\overset{a}{C}}-CO-N{<}^{X}_{Y} = NaBr + C_6H_5-O-\underset{b}{\overset{a}{C}}-CO-N{<}^{X}_{Y}$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5-O-\underset{b}{\overset{a}{C}}-CO.Cl + 2\,HN{<}^{X}_{Y} = Cl.\underset{H}{\overset{H}{N}}{<}^{X}_{Y} + C_6H_5-O-\underset{b}{\overset{a}{C}}-CO-N{<}^{X}_{Y}$$

Bei normalem Verlauf der Reactionen muſsten die nach beiden Methoden erhaltenen Endproducte identisch sein. Bei anormaler Umsetzung konnte erwartet werden, daſs das sub I formulirte Endproduct, falls es „sterisch ungünstig“ war, in Folge intermolekularer Umlagerung (Platzwechsel bei Verkettung) ganz oder theilweise als β-Körper:

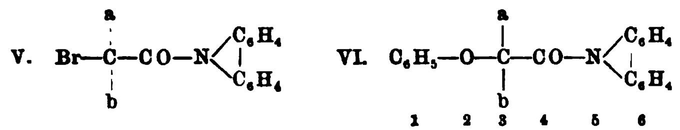
$$\text{III.}\quad \alpha\ C_6H_5-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CO-N{<}^{X}_{Y} \qquad \beta\ C_6H_5-O-CH_2-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-CO-N{<}^{X}_{Y}$$

sich erweisen würde, oder daſs die Spaltproducte:

$$\text{IV.}\quad C_6H_5-O-H + CH_2=\overset{CH_3}{C}-CO-N{<}^{X}_{Y}$$

[1]) Jahrb. 5, 195; 6, 182; 7, 162; 8, 186; 9, 156; 10, 192. — [2]) C. A. Bischoff, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1835—1854, 2057—2070, 2125—2145.

d. h. Phenol und das Derivat einer ungesättigten Säure auftreten würden. Diese Voraussichten sind alle, je nach den gewählten Combinationen, eingetreten; in einem einzigen Falle verlief die Umsetzung so, dafs der Verlauf nicht vollständig aufzuklären war, nämlich beim Carbazol. Hier waren die Verkettungsschwierigkeiten die gröfsten, was im Einklange steht mit den seiner Zeit bei der Einwirkung von α-Bromfettsäurebromiden gemachten Erfahrungen. Damals konnte noch Brompropionyl, -butyryl und -isovaleryl, nicht aber -isobutyryl angekettet werden, von den α-Phenoxyfettsäureestern trat keiner mehr mit dieser Base in Reaction, so dafs die Gebilde VI viel ungünstiger als die dem Schema V entsprechenden sein müssen:



Die beiden Phenylenringe stehen zum Phenyl in der häufig als „kritisch“ erkannten Position 1:6!

Bei der Umsetzung der Bromfettsäurecarbazolderivate (V) mit Phenolnatrium trat Abspaltung von Carbazol ein, das Schicksal des Fettsäurerestes war nicht aufzuklären. Bei den übrigen Basen gestaltete sich der Reactionsverlauf qualitativ folgendermafsen:

I. Das normale Endproduct nach obiger Gleichung I lieferte: α-Brompropionylamid, -anilid, o-, m-, p-toluid, α-, β-naphtalid, o-, m, p-Nitroanilid, -methylanilid, -benzylanilid und -diphenylamid; soweit die Körper nach der Gleichung II dargestellt wurden, erwiesen sie sich als identisch mit den nach I erhaltenen.

α-Brombutyrderivate lieferten normale Endproducte nur bei den eben aufgeführten primären Basen. Bei den secundären dagegen waren entweder die Spaltproducte (siehe unter Schema IV) den normalen Körpern beigemengt oder allein aufgetreten.

α-Bromisobutyrderivate zeigten, entsprechend dem Schema III, theilweise Umlagerungen beim o-Toluid, o- und p-Nitroanilid und gaben Spaltproducte (IV) mit sämmtlichen secundären Basenderivaten.

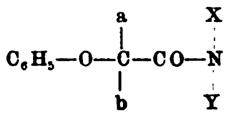
α-Bromisovalerkörper endlich kamen dem qualitativen Verlaufe nach den Derivaten der α-Normalbuttersäure am nächsten.

Was die Einwirkung der Säurechloride (Schema II) betrifft, so versagte sie aufser beim Carbazol auch noch beim Diphenylamin, als α-Phenoxyisobutyrylchlorid zur Einwirkung

kam und war quantitativ anormal bei der Umsetzung mit α-Phenoxyisovalerylchlorid; im Uebrigen konnten nach Schema II alle α-Körper, die nach I nicht erhalten waren, dargestellt werden.

Eine besondere Versuchsgruppe klärte den quantitativen Verlauf auf. Aus ihr wollen wir nur die nach einstündigem Kochen in Benzol nach Schema I gewonnenen Procentzahlen (NaBr) aufführen, die den Einflufs von a und b, von X und Y illustriren.

Die Schmelzpunkte sind die der nach I resp. II erhaltenen α-Verkettungsproducte:

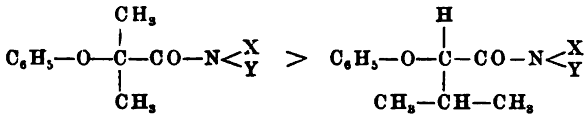


X	Y	a H Proc.	b CH_3 Schmp.	a H Proc.	b C_2H_5 Schmp.	a H Proc.	b $CH(CH_3)_2$ Schmp.	a CH_3 Proc.	b CH_3 Schmp.
H	H	96	133°	93	123°	38	143°	64	114°
H	α-$C_{10}H_7$	55	131°	48	148°	18	102°	50	98°
H	m-$NO_2 . C_6H_4$	51	118°	32	81°	23	77°	52	119°
H	p-$NO_2 . C_6H_4$	41	142°	26	108°	16	125°	61	183°
H	β-$C_{10}H_7$	30	117°	22	117°	13	126°	32	158°
H	o-$C_6H_4 . CH_3$	29	90°	21	102°	15	117°	39	62°
H	C_6H_5	29	119°	17	94°	16	97°	33	93°
H	m-$C_6H_4 . CH_3$	28	93°	13	93°	11	90°	33	83°
H	p-$C_6H_4 . CH_3$	30	115°	19	124°	16	122°	26	124°
H	o-$NO_2 . C_6H_4$	23	88°	18	Oel	7	47°	45	72°
CH_3	C_6H_5	24	58°	—	Oel	—	—	1	Oel
C_7H_7	C_6H_5	5	112°	0	65°	0	67°	—	53°
C_6H_5	C_6H_5	0	93°	—	67°	—	—	—	—

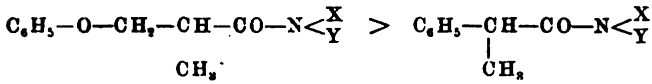
Die gröfste Umsetzung zeigen natürlich die Amide. Die Zahlen übertreffen bei den Isokörpern die früher für die Ester ermittelten:

	Prop.	Butt.	Isobutt.	Isovaler.
Amide, $—CO—NH_2$ . . .	96	93	64	38
Ester, $—CO—O—C_2H_5$ . .	92	>88	>16	>11

Neu ist die dynamische Scala der Kettenzweige. Bei allen seither an Estern studirten Umsetzungen war die Reihenfolge, wie eben gezeigt. Hier aber bei den Derivaten der α-Bromfettsäuren mit basischen Resten übertrifft zum ersten Male an Reactionsfähigkeit der Isobutyrylrest nicht allein stets den Isovalerylrest:



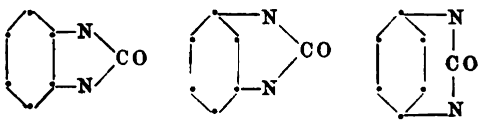
sondern (mit Ausnahme vom Amid) auch den normal-Butyryl-rest und in drei Fällen sogar den Propionylrest. In diesen drei Fällen, deren Zahlen in der Tabelle fettgedruckt sind, wurden allerdings neben den normalen α-Körpern auch die β-Körper erhalten, so dafs dieses neue Verhältnifs möglicherweise auf das Schema



zu beziehen ist. Das Ergebnifs obiger Studien reizt natürlich zur Aufklärung anderer Verkettungstypen.

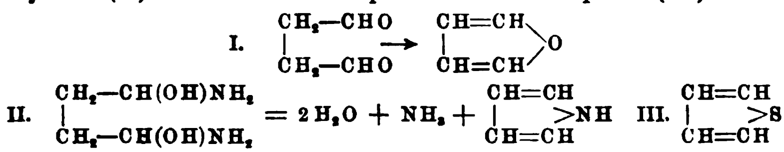
Ringschliefsungen und Ringsprengungen.

„Die Theorie der Ringschliefsung" hat R. Meyer in einem Aufsatze der „Naturwissenschaftlichen Rundschau" [1]), dem Entwickelungsgang des Gebietes folgend, besprochen und zum Schlufs an den Beispielen der aromatischen Harnstoffe [2]):



gezeigt, dafs auch bei diesen heterocyklischen Gebilden nur der Fünferring der ersten, nicht aber die stickstoffhaltigen Sechser- und Siebenerringe der beiden anderen Combinationen der rauchenden Salzsäure gegenüber Stand halten.

Einfache Uebergänge von der aliphatischen Reihe zu den drei wichtigsten typischen Hetero-Fünferringen zeigt der neuerdings von C. Harries [3]) näher charakterisirte Succinaldehyd, der beim Erhitzen Furan (I), mittelst Ammoniak Pyrrol (II) und mittelst Phosphortrisulfid Thiophen (III) liefert:



---

[1]) **16**, 477—479, 493—496. — [2]) Näheres siehe „Dedekind-Festschrift", Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig, S. 183—205. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1488.

I. Kohlenstoffhaltige Ringe.

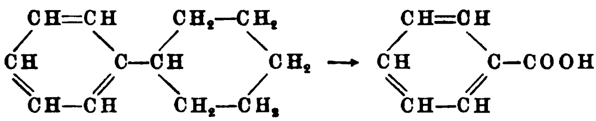
Durch Mischen eines Metallcarbids mit einem schmelzbaren Metallhydroxyd in äquimolekularen Mengen, Schmelzen und eventuell weiteres Erhitzen erzeugen Ch. Sch. Bradley und Ch. B. Jacobs [1]):

$$3\,BaC_2 + 3\,Ba(OH)_2 = 6\,BaO + C_6H_6$$

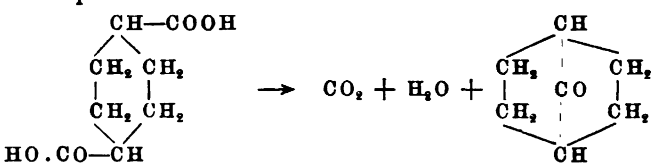
bei 600 bis 800° überwiegend Benzol, bei 800 bis 1000° meist Naphtalin, bei 1000 bis 1200° in überwiegender Menge Anthracen. Den Ausbeuten nach hat das Verfahren vorläufig nur theoretischen Werth.

Cyklocitralderivate gewinnen Haarmann und Reimer [2]) aus Citralidenanilin und ähnlichen Verbindungen mit concentrirten Säuren.

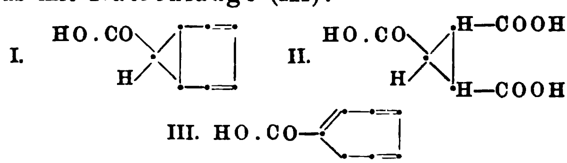
Die Oxydation des Phenylcyklohexans zu Benzoësäure, die N. Kursanoff [3]) durchführte, zeigt, dafs der gesättigte Ring sich wie eine offene Seitenkette verhält:



Von den bicyklischen Combinationen dürfte in erster Linie das von N. Zelinsky [4]) aus trans-hexahydroterephtalsaurem Calcium in allerdings sehr geringer Ausbeute gewonnene Bicykloheptanon interessiren:



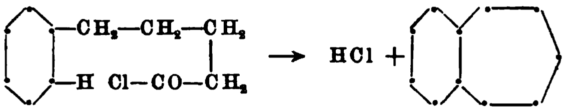
ferner die Ueberführung der Norcarandiëncarbonsäure (I) durch Oxydation mit Permanganat in das Trimethylenderivat (II), sowie die Bildung des Heptamethylenderivates durch Kochen des Amids mit Natronlauge (III):



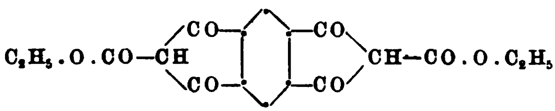
---

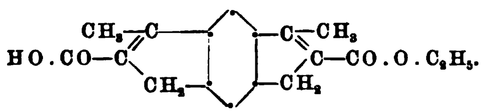
[1]) D. R.-P. Nr. 125936. — [2]) D. R.-P. Nr. 123747. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 318, 314, vergl. R. Willstätter u. R. Lessing, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 506. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3801.

W. Brasen und E. Buchner[1]), welche die eben geschilderten Processe durchführten, sind nur noch über die Lage der Doppelbindungen im letzten früher als Isophenylessigsäure bezeichneten Gebilde nicht ganz sicher. Endlich sei der Combination des Siebenerringes mit dem Sechserringe gedacht, die F. S. Kipping und A. E. Hunter[2]) dem aus Phenylvalerylchlorid und Aluminiumchlorid entstehenden Pheno-α-Ketaheptamethylen zuerkennen:



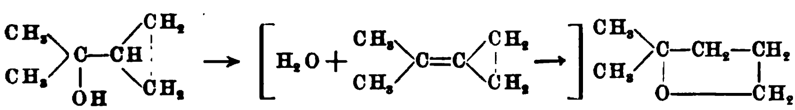
Dieselbe sehr symmetrische tricyklische Combination liegt dem Tetraketohydrindendicarbonsäurediäthylester (I) aus Pyromellithsäureester, Natrium und Essigester, sowie dem Dimethylindacendicarbonsäuremonoäthylester (II) zu Grunde, der nach F. Ephraim[3]) aus m-Xylylendiacetessigester und Schwefelsäure entsteht:

I. 

II. 

II. Sauerstoffhaltige Ringe.

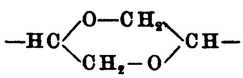
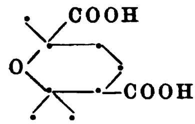
N. Zelinsky, der, wie oben erwähnt, durch Erhitzen mit Oxalsäure in und an Ringgebilden doppelte Bindungen erzeugte, fand[4]), dafs der Trimethylenring des Dimethylcyklopropylcarbinols derartiges nicht gestattet, sondern einen ätherartigen Fünferring liefert:

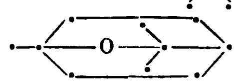


J. Sand, der für die Quecksilberallylalkoholsalze[5]) nunmehr nachgewiesen hat, dafs sie den Ring I, mithin den Rest HgJ

---

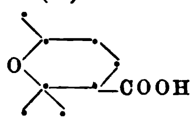
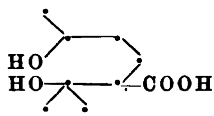
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 982. — [2]) Chem. Soc. Journ. **79**, 602. — [3]) Ibid. **79**, 2783, 2790. — [4]) Ibid. **79**, 3888. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1385; siehe dieses Jahrb. **10**, S. 223 (1900).

I.  II. 

III. 

als „Seitenkette" enthalten, führt die Säurebeständigkeit der Körper auf die grofse Festigkeit des Ringes zurück.

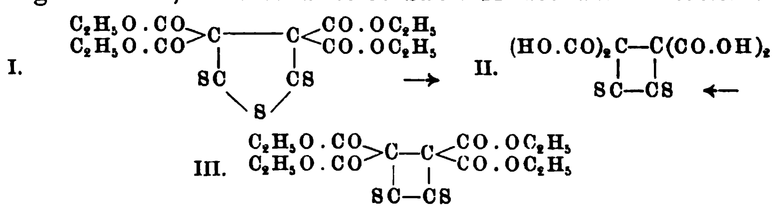
Betrachtungen über die Spannungsverhältnisse der Cineolsäure (II) und des Cineols (III) haben H. Rupe und M. Ronus[1]) angestellt. Erstere wird durch Halogenwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, letztere leicht aufgespalten. Es müssen also die Valenzen der beiden das „Brückensauerstoffatom" in III tragenden Kohlenstoffatome bedeutend stärker abgelenkt sein als in II. Die α-Cinensäure (IV) wird in der Kälte durch Bromwasserstoff theilweise aufgespalten; sie bildet sich auch aus Cinogensäure (V):

IV.  V. 

Hier tritt also bemerkenswertherweise nicht wie sonst Wasser aus zwischen dem Carboxyl und dem δ-Hydroxyl (Lacton), sondern es entsteht der ätherartige Sechserring!

III. Schwefelhaltige Ringe.

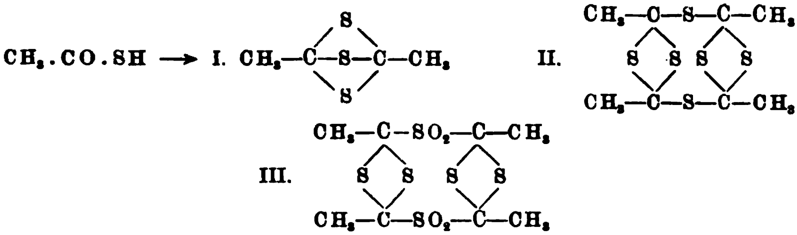
Bei der Synthese mittelst Schwefelkohlenstoff und Brom mit Natriummalon- bezw. -cyanessigester bilden sich nach G. Wenzel[2]) Dithiotetrahydrothiophentetracarbonsäureester (I) und Dithiotetramethylentetracarbonsäureester (III). Bei der Verseifung wird aus ersterem der Ringschwefel ausgestofsen, so dafs dieselbe Säure II wie aus III entsteht:



Für das von Bongartz[3]) aus Thioessigsäure und Chlorzink erhaltene sogenannte Aethenyltrisulfid (I) begründeten E. Fromm

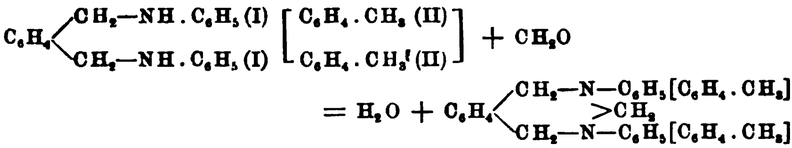
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2191. — [2]) Ibid. 34, 1043. — [3]) Ibid. 19, 2182.

und G. Mangler[1]) die Formel II und nehmen an, dafs „durch gegenseitige stereometrische Behinderung“ vier von den sechs Schwefelatomen die Fähigkeit verloren haben, sich zur Sulfongruppe (III) oxydiren zu lassen:



IV. Stickstoffhaltige Ringe.

Bei der Umsetzung von Formaldehyd mit 1.4-Diaminen macht sich eine Beeinflussung der Ringschliefsung durch Orthosubstituenten bemerkbar. Während nach M. Scholtz und K. Jaross[2]) Diphenyl-o-xylylendiamin (I) und Di-p-tolyl-o-xylylendiamin (II) leicht reagiren, blieb der Ringschlufs bei dem Di-o-tolyl-o-xylylendiamin aus:



Dasselbe Resultat hatte die Einwirkung auf die drei Aethylenditolyldiamine:

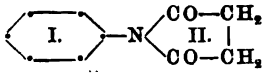
$$CH_3 . C_6H_4—NH—CH_2—CH_2—NH—C_6H_4 . CH_3.$$

Meta- und para-Verbindung reagirten ebenso, wie es früher von C. A. Bischoff[3]) für das entsprechende Diphenylderivat gezeigt worden war, die ortho-Verbindung aber gab keinen Ring, ebenso wenig das gleichfalls o-Methyl enthaltende Derivat des as-m-Xylidins. Die Versuche wurden auch auf homologe Aldehyde, sowie auf Derivate von 1-3-Diaminen ausgedehnt.

A. Miolati und A. Lotti hatten früher[4]) gezeigt, dafs Methylgruppen, die in den aromatischen (I) Theil des Phenyl-Succinimids eingeführt werden, die Beständigkeit des stickstoffhaltigen Ringes erhöhen. Neuerdings fanden A. W. Gilbody und C. H. G. Sprankling[5]), dafs die Einführung von Methyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 204. — [2]) Ibid. 34, 1504. — [3]) Ibid. 31, 3255. — [4]) Siehe dieses Jahrbuch 6, 193 (1896). — [5]) Proc. Chem. Soc. 16, 224.

gruppen in den aliphatischen Ring (II) die Beständigkeit gegen spaltende Agentien in alkoholischer Lösung herabsetzen:



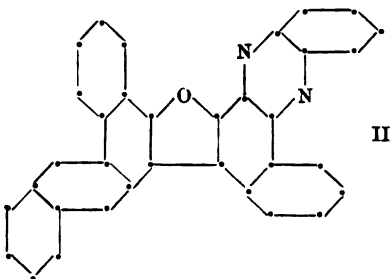
Spaltungs-Constante der Muttersubstanz: 2,23.

I.		II.	
3.5-Xylylderivat	1,145	Methylderivat	4,3
p-Tolyl- „	1,12	Isopropylderivat	3,36
m-Tolyl- „	1,10	cis-Dimethylderivat	3,27
2.5-Xylyl- „	0,88	as-Dimethylderivat	2,05
o-Tolyl- „	0,856	Trimethylderivat	1,05
2.3-Xylyl- „	0,815		
2.6-Xylyl- „	0,16		

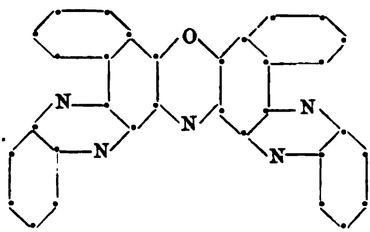
Wir müssen es uns versagen, noch die zahlreichen anderen Ringcombinationen hier zu besprechen, und wollen dieses Capitel damit schliefsen, dafs wir an zwei Beispielen zeigen, wie weit man durch „Condensiren“ von Ringen gekommen ist und wie man sich bemüht, auch seither vernachlässigte Elemente als Ringglieder zu gebrauchen.

S. Lindenbaum[1]) erhielt aus einem Bromoxydinaphtophenazinoxyd durch Erhitzen mit Alkali oder Wasser und Alkohol das dem Schema I entsprechende Dinaphtophenazinfuran und ein wahrscheinlich dem Schema II angehöriges Dinaphtophenazinoxazin aus einem Dioxydinaphtophenazinimid bezw. Aminooxydinaphtophenazinoxyd beim Erhitzen für sich oder besser quantitativ beim Lösen in siedendem Nitrobenzol:

I.



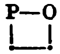
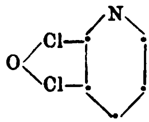
II.



Die von A. Michaelis[2]) aus den entsprechenden Betaïnäthylestern erhaltenen Tritolyl(usw.)-phosphorbetaïne enthalten den Ring III, während W. J. Sell und F. W. Dootson[3]) für eine Verbindung aus dem gechlorten Pyridinhydrochlorid das Schema IV, mit Chlor als Ringglied, in Anspruch nehmen:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1058. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 315, 86. — [3]) Chem. Soc. Journ. 79, 899.

III.  IV. 

Gruppenreagentien.

Ueber die Farbenreactionen von Zuckern hat C. Neuberg[1]) vergleichende Versuche angestellt. Er prüfte: Glycolaldehyd, Glycerinaldehyd, Glycerose, l-Erythrose, i-Tetrose, α-Lyxose, d- und r-Arabinose, d-Oxygluconsäure, Aldehydschleimsäure, i-Ketogalactose und Formose gegenüber α-Naphtol (Molisch-Udranszky), Resorcin (Seliwanoff), Phloroglucin und Orcin (Tollens). Die α-Naphtolreaction (violetter Ring an der Berührungsstelle der alkoholischen Naphtol-Kohlehydratlösung mit concentrirter Schwefelsäure) wurde in Uebereinstimmung mit den an natürlichen Zuckern und Oxyaldehydsäuren gemachten Erfahrungen von allen genannten Körpern erhalten; die Resorcinprobe (tiefrothe Färbung der mit rauchender Salzsäure erhitzten Zuckerlösung) fiel positiv aus bei Glycerose, i-Tetrose, l-Ketoarabinose, i-Ketogalactose, Formose und d-Oxygluconsäure. Hieraus geht hervor, dafs allgemein Ketosen diese „Ketosereaction“ geben und dafs biochemische Processe (Bildung von d-Oxygluconsäure nach Boutroux durch Pilzwachsthum) die Bildung von Ketosen begünstigen. Die Phloroglucinprobe (kirschrothe Färbung der erhitzten salzsauren Zuckerlösung) trat nicht ein bei Glycolaldehyd und Ketogalactose, erst nach langem Kochen bezw. bei Verwendung gröfserer Materialmengen bei Glycerinaldehyd und Glycerose. Die Orcinprobe (erst rothe, dann violette, zuletzt blaugrüne Färbung in concentrirt salzsaurer Lösung beim Erwärmen) fiel negativ aus bei Glycolaldehyd, Ketogalactose und den Tetrosen. Bei den übrigen Körpern trat sie in typischer Weise ein. Nach Allem zeigen die gebräuchlichsten Farbenreactionen der Kohlehydrate nicht die ihnen bisher beigelegte Eindeutigkeit und sind daher mit gewisser Vorsicht zu gebrauchen. Der Autor weist schliefslich darauf hin, dafs der Ausdruck „Furfurolreaction“ nicht berechtigt sei, da es sich wahrscheinlich bei der Farbstoffbildung um eine Condensation der angewandten Phenole mit den nach Berthelot und André aus allen Kohlehydraten entstehenden Humussäuren handele.

Pyrrol, Indol und Carbazol färben bekanntlich Holz roth, welche Farbe durch Ammoniak zum Verschwinden gebracht wird. E. Covelli[2]) fand, dafs die bekannte Gelb- bezw. Orangefärbung

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 564; Zeitschr. Ver. Rübenzuckerind. 1901, S. 270. — [2]) Chemikerzeit. 25, 684.

des Fichtenholzes durch aromatische Amine auch eintritt, wenn ein H der Aminogruppe durch Alkyl oder Phenyl ersetzt wird; auch hier ruft Ammoniak Entfärbung hervor. Bei Einführung eines Säurerestes verschwindet die färbende Eigenschaft. Phenylhydrazin färbt Fichtenholz gelb, dann roth, dann grün, Ammoniak verändert zu Roth, Säuren stellen das Grün wieder her. Tolyl- und α-Naphtylhydrazin färben Holz gelb, dann roth, schliefslich bräunlich. Mit Chlorwasser behandeltes Holz wird durch Amine nicht gefärbt.

Thio- und Isothiocyanate unterscheiden H. L. Wheeler und H. F. Merriane[1]) durch das Verhalten zu Thioessig- bezw. Thiobenzoësäure. Erstere reagiren zu Additionsproducten, eventuell zu Spaltkörpern:

$$C_2H_5{-}S{-}C{\equiv}N + H{-}S{-}CO{-}C_6H_5 = C_2H_5{-}S{-}C(SHN)CO{-}C_6H_5$$
$$C_6H_5{-}S{-}C{\equiv}N + H{-}S{-}CO{-}C_6H_5 = HNCS + C_6H_5{-}S{-}CO{-}C_6H_5$$

Die Isothiocyansäureester oder Senföle reagiren unter Bildung von Schwefelkohlenstoff:

$$RN{=}C{=}S + HS{-}CO{-}C_6H_5 = R{-}NH{-}CO{-}C_6H_5 + CS_2.$$

Ebenso verhalten sich Acylisothiocyanate. Wird also beim Erhitzen eines Rhodanids mit Thiobenzoësäure kein Schwefelkohlenstoff gebildet, so liegt keinesfalls ein Isothiocyanat vor.

Bestimmungsmethoden.

Die Bestimmung von Alkoholen resp. Phenolen nach A. Verley und Fr. Bölsing[2]) gründet sich auf die Beobachtung, dafs Hydroxykörper mit organischen Säureanhydriden sehr oft in quantitativer Ausbeute auf Zusatz von Pyridin die betreffenden Ester bilden:

$$R.OH + (R'CO)_2O + C_5H_5N = R.O.CO.R' + R'.COOH.C_5H_5N$$

Vorläufig wurde die Methode mit Essigsäureanhydrid ausgearbeitet. Sie liefert bei den meisten Hydroxykörpern brauchbare Resultate, nur bei Terpineol, Vanillin, Salicylaldehyd, Benzylalkohol, Linalool war sie nicht anwendbar, während die Bestimmung des Eugenols im Nelkenöl[3]) wieder gelang.

Die sonst so exacte Methoxylbestimmung nach Zeisel[4]) versagt bekanntlich bei schwefelhaltigen Substanzen, indem ein bedeutendes Minus an Methoxyl gefunden wird. F. Kaufler[5]) hat nun die Zeisel'sche Methode wenigstens denjenigen schwefelhaltigen Substanzen angepafst, bei denen die Methoxylgruppen durch Lauge verseifbar sind: also Carbonsäure- und Sulfosäureester. Das Princip der Bestimmung besteht darin, dafs die Ver-

[1]) Amer. chem. Soc. Journ. 23, 283. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3354. — [3]) Ibid. 34, 3359. — [4]) Monatsh. f. Chem. 6, 989; 7, 406. — [5]) Ibid. 22, 1105.

seifung des Esters und die Bildung des Jodmethyls nicht im selben Raum vorgenommen werden, sondern dafs durch siedende Kalilauge verseift, das Gemisch von Wasser und Alkoholdampf durch geglühtes Kupfersulfat getrocknet und der Alkohol von Jodwasserstoffsäure, die durch Eis gekühlt ist, absorbirt wird. Beim Erhitzen entsteht dann Jodmethyl. Da aus der Kalilauge weder Schwefelwasserstoff noch schweflige Säure entweichen, ist die Bildung von Mercaptan in der Jodwasserstoffsäure ausgeschlossen.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Nitrosogruppe in organischen Verbindungen arbeitete A. Clauser[1]) aus, indem er die Bedingungen ermittelte, unter denen Phenylhydrazin im Sinne folgender Gleichung sich umsetzt:

$$R.NO + H_2N.NH.C_6H_5 = R.N< + C_6H_6 + H_2O + N_2.$$

Der Stickstoff wird als Gas in einer Kohlensäureatmosphäre gemessen.

Bei der Bestimmung des Quecksilbers in seinen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen ist es nöthig, wie H. Schiff[2]) mittheilt, die organische Substanz durch Königswasser vollständig zu zerstören, worauf das Quecksilber als Calomel oder nach Entfernung der Salpetersäure als Sulfid bestimmt wird.

Regelmäfsigkeiten bei Reactionen.

Bei der zunehmenden Bedeutung der katalytischen Reactionen sei hier auf Beobachtungen von A. Michael[3]) aufmerksam gemacht, nach denen Methyl-, Aethyl-, Propylcyanid einen günstigen Einflufs bei der Wurtz'schen Synthese der Paraffine ausüben, letzteres Cyanid allerdings in geringerem Mafse. Die aromatischen Cyanide: Benzonitril und Benzylcyanid, scheinen keinen Einflufs zu haben. Während trockenes Jodmethyl z. B. mit Natrium bei Zimmertemperatur sich nicht umsetzt, tritt auf Zusatz von Methylcyanid sofort lebhafte Gasentwickelung ein, ebenso wird die Umsetzung von Natrium mit Aethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Allyljodid, Trimethylenbromid und Benzylchlorid beeinflufst.

Zum Capitel der Reactionsgeschwindigkeiten in organischen Lösungsmitteln hat A. Schweinberger[4]) einen Beitrag geliefert. Bromessigsäure wurde mit NaOH, KOH, $NaOCH_3$, $NaOC_2H_5$, $NaOC_3H_7$ und NH_3 in wässeriger, methyl-, äthyl- und propylalkoholischer Lösung bei 60° umgesetzt. Hierbei konnte die schon von anderen Forschern, wie Gennari[5]) beobachtete Anomalie des Methylalkohols wieder constatirt werden. Methylalkohol wirkt im Vergleich zum Aethylalkohol in

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 889. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 316, 247. — [3]) Amer. Chem. Journ. 25, 419. — [4]) Gazz. chim. ital. 31, II, 321. — [5]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 19, 436.

einigen Fällen beschleunigend ($NaOCH_3$, $NaOC_2H_5$), in anderen verzögernd ($NaOH$, KOH, $NaOC_3H_7$, NH_3).

Im Gegensatz zum Dissociationsgrad reagirt auch Natriummethylat in Aethylalkohol schwächer als Natriumäthylat. Es scheint sich hier also um eine Art chemischer Einwirkung des Gelösten auf das Lösungsmittel zu handeln, so dafs man nicht das nach den physikalischen Constanten zu erwartende Verhalten der Lösungsmittel antrifft.

Ueber die Kolbe'sche Reaction der Bildung von aromatischen Oxysäuren in Gegenwart indifferenter Lösungmittel:

$$H.R.ONa + CO_2 = HO.R.CO.ONa$$

theilen G. Oddo und E. Mameli[1]) folgende Zahlen mit. In siedendem Aether, Amylalkohol, Toluol reagirt Phenol gar nicht, o-Kresol gab etwa 5 Proc. Kresotinsäure, Guajakol keine Oxysäure. Je mehr positive Gruppen das Phenol enthält, um so besser erfolgt die Reaction. m-Xylenol gab 15 Proc. Oxyxylylsäure, Thymol 50, Carvacrol nur 15 Proc. In ersterem ist bekanntlich die Isopropyl-, in letzterem die Methylgruppe orthoständig zum Hydroxyl. Fast theoretische Ausbeute gaben beide Naphtole. Negative Gruppen, wie NO_2, HO, COOH verhindern den Eintritt von Carboxyl in Lösungen, nur Phloroglucin giebt trotz seiner drei Hydroxylgruppen leicht Phloroglucincarbonsäure. Die am leichtesten entstehenden Carbonsäuren sind jene, die auch am leichtesten unter Verlust von CO_2 zerfallen.

Für die Zersetzung der Diazoniumsalze durch Alkohole fanden A. Hantzsch und E. Jochem[2]) Folgendes:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.N_2Cl + HO.C_nH_{2n+1} = C_6H_6 + N_2 + HCl + OC_nH_{2n}$$

$$\text{II.}\quad C_6H_5.N_2Cl + HO.C_nH_{2n+1} = C_6H_5.O.C_nH_{2n+1} + N_2 + HCl.$$

Die normale Umsetzung besteht in der Bildung von Phenoläthern (II): Anisol, kein Benzol aus Benzoldiazoniumchlorid und -sulfat mit Methylalkohol; Phenetol und etwas Benzol (I) mit Aethylalkohol. Diese normale Reaction wird aber mit zunehmendem Molekulargewicht des reagirenden Alkohols und mit zunehmender Zahl der in den Benzolkern eingeführten Halogenatome bezw. negativen Gruppen allmählich herabgemindert zu Gunsten der Bildung von Kohlenwasserstoffen (I).

Aus einer gröfseren Studie von P. N. Raikow und P. Schtarbanow[3]) sei angeführt, dafs es sich um die Umsetzung von Orthophosphorsäure mit aromatischen Aldehyden, Estern und Aminen handelt. Es sollte dabei aufgeklärt werden, ob die zuerst von A. Klages[4]) bei den Keton-Phosphorsäureverbindungen fest-

---

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei Rend. 10, II, 240. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3337. — [3]) Chem.-Ztg. 24, 367; 25, 243, 279, 1134. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1298.

gestellten Regelmäfsigkeiten stereochemischer Natur sind. Es wurde in der That in manchen Fällen ein hindernder Einflufs von Orthosubstituenten nachgewiesen. Im Anilin wirkt jeder Substituent deprimirend auf die Verbindungsfähigkeit mit Phosphorsäure. Bei den Ringstickstoffbasen konnten nur primäre Phosphate erhalten werden.

Wir gehen nun, wie alljährlich, zur Charakterisirung einzelner Körper und Gruppen über.

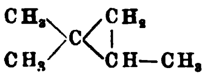
I. Kohlenwasserstoffe.

Unter den natürlichen Kohlenwasserstoffen nehmen die Cyklane das gröfste Interesse in Anspruch. Ch. F. Mabery und E. J. Hudson[1]) fanden, dafs das californische Petroleum sich seiner Zusammensetzung nach vollkommen von den Oelen des Ostens — Pennsylvanien, Ohio, Canada u. s. w. — unterscheidet und eigentlich am nächsten dem kaukasischen steht, von dem es sich indefs wieder durch einen hohen Gehalt an aromatischen Kohlenwasserstoffen und das Fehlen der Ethane unterscheidet. Von Cyklanen wurden isolirt:

C_6H_{12} Hexamethylen, Siedepunkt 68°.
C_7H_{14} Methylhexamethylen, Siedepunkt 90 bis 100° und Dimethylpentamethylen, Siedepunkt 90 bis 91°.
C_8H_{16} Dimethylhexamethylen, Siedepunkt 118 bis 120°.
C_9H_{18} Trimethylhexamethylen, Siedepunkt 134 bis 135°.
$C_{10}H_{20}$ Dekanaphten, Siedepunkt 160 bis 161°.
$C_{11}H_{22}$ Undekanaphten, Siedepunkt 195°.
$C_{12}H_{24}$ Dodekanaphten, Siedepunkt 216°.
$C_{13}H_{26}$ Tridekanaphten, Siedepunkt 230 bis 232°.
$C_{14}H_{28}$ Tetradekanaphten, Siedepunkt 144 bis 146° bei 50 mm und
$C_{15}H_{30}$ Pentadekanaphten, Siedepunkt 160 bis 162° bei 50 mm.

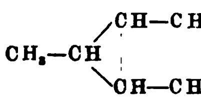
Von Benzolhomologen fanden sich Toluol, m-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Aethyltoluol und Durol.

Synthetisch wurden zwei Trimethylcyklopropane erhalten:

I.  aus dem Heintz'schen Diacetonamin $\left(R = {}^{CH_3}_{CH_3}{>}C{<}\right)$:

$R{<}^{NH_2}_{CH_2-CO-CH_3} \longrightarrow R{<}^{OH}_{CH_2-CO-CH_3} \longrightarrow R{<}^{OH}_{CH_2-CH(OH)-CH_3}$

$\longrightarrow R{<}^{Br}_{CH_2-CHBr-CH_3}$

II.  aus Methylacetylaceton $CH_3-CO-CH(CH_3)-CO-CH_3$

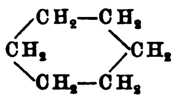
I. Siedepunkt 57 bis 59°; $d\frac{19}{4^0} = 0{,}6832$; II. Siedepunkt 65 bis 66°; $d\frac{22^0}{4^0} = 0{,}6921$.

---

[1]) Amer. chem. Journ. **25**, 253.

Beide sind verhältnifsmäfsig passiv gegen Kaliumpermanganat, aber sehr reactionsfähig gegen Brom und erinnern im Allgemeinen an das 1.1-Dimethyltrimethylen von Gustavson und Popper [1]). N. Zelinsky und J. Zelikow, welche die neuen Kohlenwasserstoffe C_6H_{12} dargestellt haben [2]), erhielten den Eindruck, dafs mit der Substitution von Wasserstoff im Trimethylen zugleich die „Spannung" gröfser wird, so dafs sich die Derivate allmählich den ungesättigten Kohlenwasserstoffen nähern.

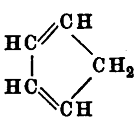
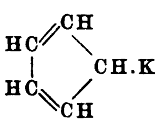
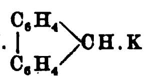
N. Zelinsky [3]) gelang es ferner, das viel umstrittene Hexamethylen reiner als je zuvor zu erhalten, so dafs sich folgende Constanten ergaben:

 Schmelzpunkt 6,4°; Siedepunkt 80,8 bis 80,9° (corr.);

$$d\,\frac{19{,}5^0}{4^0} = 0{,}7788^0.$$

Diesem Präparat am nächsten steht das von Young und Fortey [4]) durch Ausfrierenlassen des Naphtahexamethylens, Schmelzpunkt 4,7°, Siedepunkt 80,9°, und das von Sabatier und Senderens [5]) durch Hydrogenisation von Benzol mittelst Nickel gewonnene Präparat.

J. Thiele, der im Vorjahr [6]) nachgewiesen hatte, dafs die beiden Methylenwasserstoffatome des Cyklopentadiëns (I) durch die Nachbarschaft der beiden Aethylenbindungen sehr reactionsfähig gemacht sind, hat nunmehr eine Kaliumverbindung (II) dargestellt [7]), die sich aus dem Kohlenwasserstoff und dem Metalle unter Benzol bildet und zwar erst über 15°. Natrium giebt unter gleichen Umständen keine Verbindung. Die als gelbliches Pulver isolirte Kaliumverbindung entzündete sich an der Luft in wenigen Augenblicken. Kohlendioxyd erzeugte eine Biscyklopentadiëncarbonsäure (III):

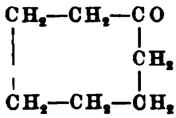
I.  II.  III. $[C_5H_5.COOH]_2$ IV. 

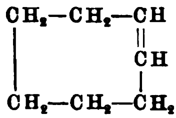
Auch vom Fluoren wurde eine Kaliumverbindung (IV) erhalten (R. Weifsgerber) [8]).

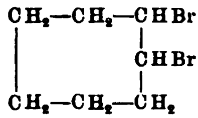
---

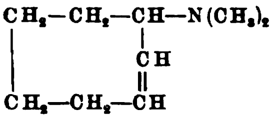
[1]) Journ. f. prakt. Chem. 58, 458; 62, 270. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2856. — [3]) Ibid. 34, 2802. — [4]) Chem. Soc. Journ. 75, 880. — [5]) Siehe oben S. 136. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 666. — [7]) Ibid. 34, 68. — [8]) Ibid. 34, 1659.

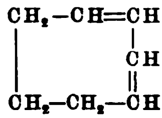
In der Reihe der ungesättigten heptacarbonidischen Verbindungen hat R. Willstätter[1]) folgende Umwandlungen durchgeführt:

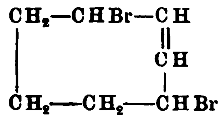

Suberon.

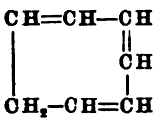

Cyklohepten,
Siedepunkt 115°.

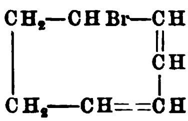

Cykloheptenbromid.

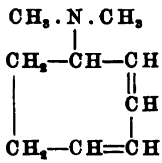

Δ^2-Dimethylamino-
cyklohepten.

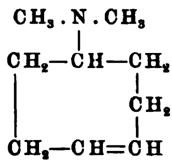

Cykloheptadiën,
Siedepunkt 120 bis 121°.

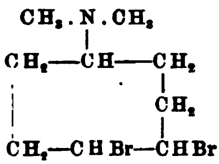

Cykloheptadiën-
dibromid

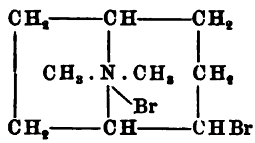

Cykloheptatriën
= Tropiliden,
Siedepunkt 116°.

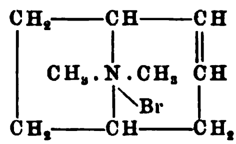

Monohydro-
bromid.

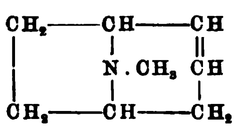

α-Methyltropidin.


Δ^4-Methyltropan.


Bromid.


Bromtropanbrommethylat.


Tropidinbrommethylat.

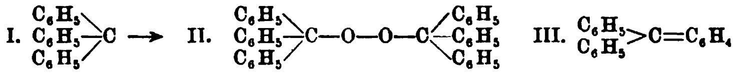

Tropidin.

So ist denn über die drei Cykloheptanderivate schliefslich die Synthese des Tropidins durchgeführt worden.

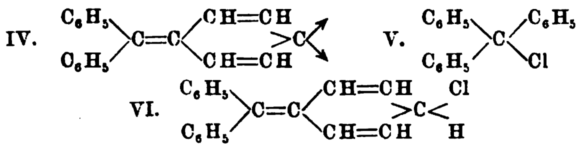
---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 317, 217 bis 374.

Im Vorjahre [1]) berichteten wir über Gomberg's Triphenylmethyl (I):



in welchem Kohlenwasserstoff der Entdecker einen Fall von dreiwerthigem Kohlenstoff annahm. Inzwischen hat die betreffende Reaction natürlich sowohl Gomberg als andere Chemiker zu erweiterten Versuchen und zu anderen Deutungen angeregt. J. F. Norris und W. W. Sanders [2]) haben das seiner Zeit beschriebene Superoxyd Gomberg's gleichfalls erhalten, ertheilen aber dem ungesättigten Kohlenwasserstoff die Formel eines Diphenylphenylenmethans (III). Gomberg [3]) glaubt zwar immer noch, daſs nicht, wie Norris annimmt, Chlorwasserstoff, sondern nur Chlor abgespalten wird bei der Bildung des fraglichen Kohlenwasserstoffs aus Triphenylchlormethan, meint aber, daſs, falls wirklich HCl austräte, der Kohlenwasserstoff dann zweiwerthig gesättigten Kohlenstoff (IV) enthalten müsse:



Zu einem ähnlichen Resultat gelangten F. Kehrmann und F. Wentzel [4]), deren Beobachtungen dahin deuten, daſs Triphenylchlormethan in zwei Formen existire: V farblos, VI gelb. Letztere Form zeigt ein „basisches Kohlenstoffatom“, das in der „Base“ IV zweiwerthig auftreten würde. Mit der Entdeckung der Additionsproducte, die das „Triphenylmethyl“ mit Aether (VII) und mit Essigester (VIII) bildet, werden wir zu den gleich zu besprechenden Derivaten des vierwerthigen Sauerstoffs hinübergeführt. Gomberg [5]) discutirt für diese Körper die beiden Formeln:

$$\text{VII.}\quad \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}{>}O{<}\begin{matrix}C(C_6H_5)_3\\C(C_6H_5)_3\end{matrix} \qquad \text{VIII.}\quad \begin{matrix}CH_3\,.\,CO\\C_2H_5\end{matrix}{>}O{<}\begin{matrix}C(C_6H_5)_3\\C(C_6H_5)_3\end{matrix}$$

Das erste Product bildet groſse, farblose, durchsichtige Krystalle, die schnell gelblich werden; sogar die Lösung der farblosen Krystalle ist gelb. Als der Aether bei 60 bis 70° in einem Kohlensäurestrom nach zwei Stunden entfernt war, hinterblieb ein amorphes gelbes Pulver, das bei der Analyse folgende Zahlen (a) gab:

---

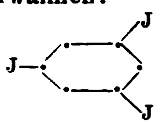
[1]) Jahrb. 10, 189. — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 54, 117. — [3]) Ibid. 25, 315. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3815. — [5]) Ibid. 34, 2727; Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 496.

	a	b	c	$(C_6H_5)_3C$	$C_6H_4:C(C_6H_5)_2$
C	92,93	92,61	93,14	93,76	94,21
H	7,05	6,93	6,51	6,24	5,79

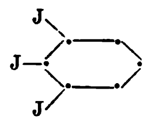
Diese amorphe Substanz zeigte gegen Jod und gegen Sauerstoff die Eigenschaften, die früher für das „Triphenylmethyl" angegeben waren. Sie schmilzt bei ungefähr 95°. Auch das Essigesterproduct (II), das aus Triphenylchlormethan entsteht, wenn man die Einwirkung von Zink in Essigesterlösung vornimmt, ist anfangs farblos und wird bald gelb. Der Ester geht beim Erwärmen leicht weg. Der amorphe gelbe Rückstand, Schmelzp. 125°, gab die oben sub b) angeführten Analysenwerthe. Schliefslich wurde der Kohlenwasserstoff (Analyse c) in Acetonlösung in Form farbloser, bald gelb werdender Krystalle erhalten, Schmelzp. 125 bis 128°. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab zu hohe Zahlen (ber. 243, gef. 330 bezw. 372 in Naphtalin).

II. Halogenderivate.

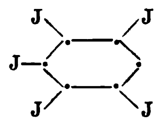
Aufser der Fortsetzung [1]) der Arbeiten von F. Swarts [2]) über Fluorderivate, die diesmal gemischte Brom- und Jodfluorkörper der Reihe C_2 betreffen, sind die von C. Willgerodt und E. Arnold [3]) beschriebenen sechs Jodderivate des Benzols zu erwähnen:



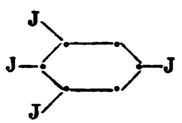
Schmelzp. 180°



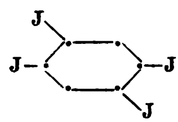
Schmelzp. 86°



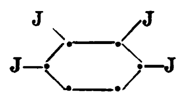
Schmelzp. 172°



Schmelzp. 148°



Schmelzp. 165°



Schmelzp. 114°

III. Sauerstoffverbindungen.

Ueber die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs haben sich A. v. Baeyer und V. Villiger in zwei Abhandlungen geäufsert [4]). Salzartige Verbindungen von stickstofffreien sauerstoffhaltigen Verbindungen waren schon seit längerer Zeit bekannt: Fluoresceïn und Schwefelsäure, Orcinphtaleïn und Salzsäure

[1]) Jahrb. 10, 221 (1900); s. a. o. S. 127. — [2]) Bull. Acad. roy. Belgique 1901, S. 383. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3343. — [4]) Ibid. 34, 2679, 3612.

(Baeyer, E. Fischer[1]); Aurin und Säuren (Dale und Schorlemmer[2]); Dibenzalaceton und Salzsäure (Claisen und Ponder[3]); Cineol und Halogenwasserstoffsäure (Wallach[4]); salzartige Quercetinderivate (Pyrongruppe, A. G. Perkin[5]) und insbesonders die auch an dieser Stelle erwähnten Verbindungen des Dimethylpyrons von Collie und Tickle[6]), in denen diese Forscher den vierwerthigen Oxoniumsauerstoff annahmen. Bei der Wiederholung dieser Versuche und der Ausdehnung auf andere Körper fanden nun Baeyer und Villiger, dafs sich bei allen Classen der organischen Sauerstoffverbindungen basische Eigenschaften nachweisen lassen, insbesondere bei Verwendung sogenannter complexer Säuren: Ferro-, Ferri- und Kobalticyanwasserstoffsäure, deren Salze speciell am genauesten studirt wurden, aber auch mit Phosphorwolfram- und mit Platinchlorid-Chlorwasserstoffsäure konnten derartige Reactionen durchgeführt werden. Einige sauerstoffhaltige Substanzen vereinigen sich direct in wässeriger Lösung mit der complexen Säure (Sauerstoffbasen), während bei der Mehrzahl der Fälle ein Zusatz von Salzsäure nothwendig war. Aether, Aethylenoxyd und analoge Gebilde (Cineol) gaben Salze; von Alkoholen nicht Aethyl- und Isobutyl-, wohl aber Amylalkohol, Borneol, Menthol, Tetrahydrocarveol, Trimethylcarbinol, Amylenhydrat; organische Säuren lieferten keine Salze im obigen Sinne, wohl aber von den Estern alle untersuchten, darunter war eine der schönsten und beständigsten Verbindungen der ganzen Gruppe das Ferrocyanhydrat des Oxalsäureäthylesters, $(C.O.OC_2H_5)_2 + H_4Fe(CN)_6$; weiterhin gaben Salze Oenanthol, Benz- und Zimmtaldehyd. Besonders ausgezeichnet durch die Leichtigkeit der Salzbildung ist die Classe der Ketone: sowohl fette, als fettaromatische, mono- und dicyklische gesättigte, offene und cyklische ungesättigte Ketone gaben solche Salze. Die Zusammensetzung dieser Salze entspricht ganz der der Ammoniaksalze: auf jedes Wasserstoffion der Säure kommt eine Molekel Sauerstoffbase. Ist die Base leicht flüchtig, so verdunstet sie an der Luft und es hinterbleibt entweder ein saures Salz oder die Säure selbst, ganz wie es bei gewissen Ammoniaksalzen beobachtet wird. Insbesondere unterscheiden sich, wie besondere Versuche ergaben[7]), die schwächsten Aminbasen (Nitrile) in Bezug auf die Salzbildung in nichts von den Sauerstoffverbindungen.

Es wird daher in Analogie der Ammoniumtheorie eine „Oxoniumtheorie" durchgeführt, für die aufser den eben erwähnten

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. **183**, 27, 68. — [2]) Ibid. **196**, 84. — [3]) Ibid. **223**, 142. — [4]) Ibid. **246**, 281. — [5]) Chem. Soc. Journ. **69**, 1439. — [6]) Ibid. **75**, 710; Jahrb. **9**, 136. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3618.

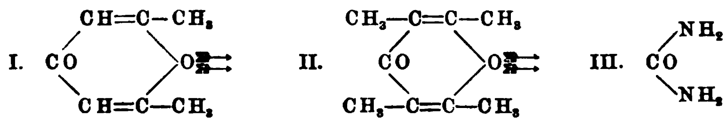
stöchiometrischen Verhältnissen mafsgebend ist, dafs 1. diese Salze nicht als chemische Verbindungen des zweiwerthigen Sauerstoffs im Sinne der älteren Valenztheorie aufgefafst werden können und 2. dafs dieselben Einflüsse, die die Basicität des Stickstoffs erhöhen und verkleinern, auch im selben Sinne auf die Basicität des Sauerstoffs wirken. Speciell für das Dibenzalaceton wurde der experimentelle Nachweis erbracht, dafs das salzsaure Salz nicht der Formel I, sondern dem Schema II entspricht:

$$\text{I.}\ \begin{matrix} C_6H_5\,.\,CH{=}CH \\ C_6H_5\,.\,CH{=}CH \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} Cl \\ O{-}H \end{matrix} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} C_6H_5\,.\,CH{=}CH \\ C_6H_5\,.\,CH{=}CH \end{matrix}{>}C{=}O{<}\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}$$

Eine weitere Ausdehnung dieser Ansicht giebt dann auch der Willstätter'schen Auffassung der Trialkylaminoxydsalze im Sinne der Formel IV eine neue Stütze:

$$\text{III.}\ (CH_3)_3N{<}\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} \qquad \text{IV.}\ (CH_3)_3N{=}O{<}\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}$$

Die Bearbeitung der Frage nach der Natur dieser Sauerstoffbasen im Sinne der modernen physikalisch-chemischen Anschauungen hat nicht lange auf sich warten lassen: J. Walker[1]) hat, um die „Stärke der Basicität" des Dimethylpyrons (I) und Tetramethylpyrons (II) zu bestimmen:



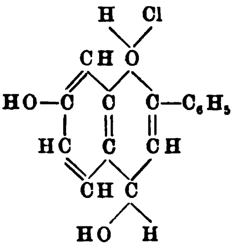
die Verseifung des Methylacetats unter dem Einflufs einer Lösung der äquivalenten Mengen der Basen in 0,1 n-Salzsäure untersucht. Es ergab sich, dafs beide Basen etwa so stark sind wie Harnstoff (III).

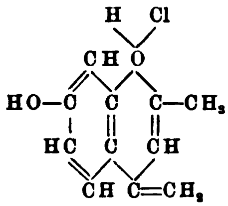
P. Walden[2]), der bei dieser Gelegenheit auch die älteren Ansichten über die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs zusammengestellt hat, untersuchte Dimethylpyron nach folgenden Richtungen: 1. Einflufs auf den Birotationsrückgang des Traubenzuckers; 2. die Vertheilungscoëfficienten von Pikrinsäure bezw. Pikrinsäure und Dimethylpyron zwischen Wasser und Benzol; 3. Gefrierpunktserniedrigung von reiner Salzsäure und von solcher mit Dimethylpyron in wässeriger Lösung; 4. die elektrische Leitfähigkeit von Dimethylpyron allein, sowie in Gegenwart von Pikrinsäure: a) in flüssigem Schwefeldioxyd, b) in Acetonitril, c) in Wasser. Aus den verschiedenen Messungen ging zunächst hervor, dafs Dimethylpyron in der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4115. — [2]) Ibid. 34, 4183.

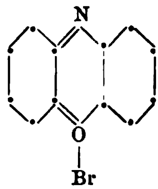
That eine Base ist und zwar etwas stärker als Wasser und stärker als Harnstoff, ferner dafs es in wässeriger Lösung als Pikrat zu existiren vermag. Als Base ist Dimethylpyron etwa zehnmal schwächer als Betaïn, 100 mal schwächer als Glycocoll und Asparagin, 20 000 mal schwächer als Anilin. Aus der Bestimmung der Leitfähigkeit des Natriumhydroxyds für sich und nach Zusatz von Dimethylpyron ergab sich weiterhin, dafs der Körper zugleich eine schwache Säure ist. Er hat also amphoteren Charakter, vermag sowohl H- als HO-Ionen zu bilden. Hierdurch wird auch theilweise verständlich, dafs Dimethylpyron ein so schwacher Elektrolyt ist, trotzdem seine Tendenz zur Salzbildung so ausgeprägt erscheint.

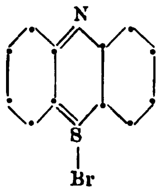
Natürlich sind nunmehr im Sinne der gefestigten Oxoniumhypothese auch andere Körper an dieser Stelle der systematischen Uebersicht einzureihen. Wir geben hierzu folgende Beispiele[1]): Benzopyranolderivate von C. Bülow und W. v. Sicherer[2]):



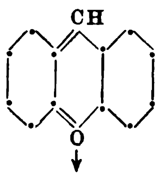


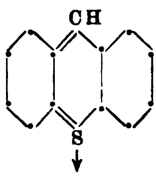
Azoxonium-[3]) und Azthioniumverbindungen[4]) von F. Kehrmann:





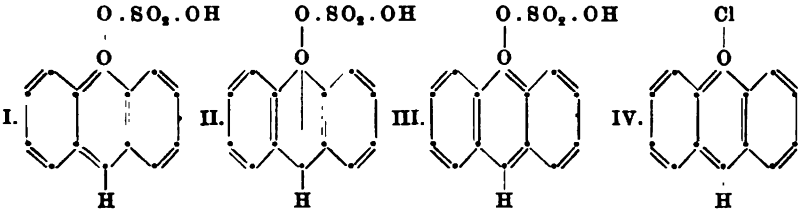
Carboxonium- und Carbothioniumsalze von A. Werner[5]):





[1]) Vergl. Kapitel Theer- und Farbenchemie. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3889, 3916. — [3]) Ibid. 34, 1623. — [4]) Ibid. 34, 470. — [5]) Ibid. 34, 3300.

J. F. Hewitt, der eine hier nicht näher zu besprechende Theorie der Fluorescenz[1]) entwickelt hat, nimmt zur Erklärung der Durchgangsformen beim Xanthydrol[2]) folgende Oxoniumformeln (I bis IV) an:



R. Fosse[3]) führt die Monohalogenderivate der Xanthenreihe auf obigen Typus II („Hypochlorite") zurück und A. Rosenheim und W. Stellmann[4]) bringen die „Molekularverbindungen", die z. B. Antimonpentachlorid mit den sauerstoffhaltigen Körpern, nicht aber mit Kohlenwasserstoffen liefert, gleichfalls in Beziehung zu der Oxoniumtheorie.

Unter den im letzten Jahre studirten einzelnen Sauerstoffverbindungen dürfte vom Phenyläthylalkohol (I) interessiren, dafs er nach H. v. Soden und W. Rojahn[5]) in Mengen von 50 bis 60 Proc. im rohen Rosenöl vorkommt und quantitativ der Hauptbestandtheil des Riechstoffes der Rose ist:

I. $C_6H_5—CH_2—CH_2—OH$ II. CH_2O III. $R—C\equiv C—CHO$

Vom Formaldehyd (II) hat C. Harries[6]) eine flüssige Modification erhalten, bei deren Darstellung aus Paraformaldehyd wegen Explosionsgefahr Vorsicht geboten ist. Dieser monomolekulare Formaldehyd gefriert und hat den Schmelzpunkt etwa — 92°.

Aldehyde mit dreifacher Kohlenstoffbindung (III) haben Ch. Moureu und R. Delange[7]) dargestellt, indem sie Ameisensäureester bei 0° auf die ätherische Suspension der Natriumverbindungen der Kohlenwasserstoffe wirken liefsen und die Masse sodann mit Eiswasser zersetzten (Ausbeute 15 bis 18 Proc.).

III. $R = C_5H_{11}$, Siedep. 185 bis 187°; $R = C_6H_5$, Siedep. 127 bis 128° bei 28 mm[8]).

Kalilauge spaltet die Körper beim Kochen in Kohlenwasserstoff und ameisensaures Salz:

$$R—C\equiv C—CHO + KOH = R—C\equiv C—H + H—CO—OK.$$

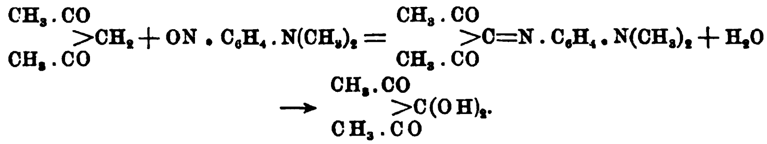
---

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 34, 1; vergl. Jahrb. 10, 153, 437. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3819. — [3]) Compt. rend. 133, 1218. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3377. — [5]) Ibid. 33, 1720, 3063; 34, 2803. — [6]) Ibid. 34, 635. — [7]) Compt. rend. 133, 105. — [8]) Vergl. L. Claisen, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1021.

Von Ketonen erwähnen wir das Triketopentan, den ersten und einfachsten Repräsentanten der 1, 2, 3-Triketone; von ihm existirt auch ein Hydrat:

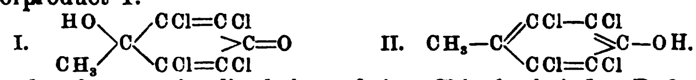
$$CH_3.CO.CO.CO.CH_3 \rightleftarrows CH_3.CO.C(OH)_2.CO.CH_3.$$

F. Sachs und H. Barschall[1]) condensirten zur Darstellung des Triketons Acetylaceton mit Nitrosodimethylanilin und zerlegten das Anil durch verdünnte Schwefelsäure:

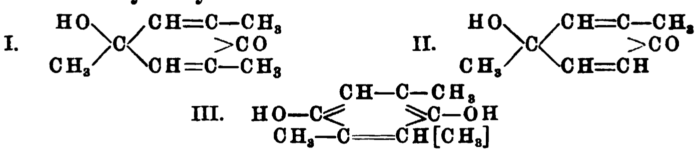


Das Keton siedet im Vacuum, nachdem das Wasser abgespalten ist, als intensiv orangerothes Oel zwischen 65 bis 70° bei 30 mm. An der Luft wird es sogleich hellgelb und scheidet nach kurzem Stehen grofse, sehr gut ausgebildete farblose Krystalle des Hydrates aus.

Die im Vorjahr[2]) kurz erwähnten Chinole E. Bamberger's und A. Rising's haben einen Vorläufer in dem von Th. Zincke[3]) aus Tetrachlor-p-Kresol und warmer Salpetersäure erhaltenen Chlorproduct I:



Es geht ebenso wie die halogenfreien Chinole bei der Reduction in das entsprechende Phenol(II)-derivat über. Es sei bei dieser Gelegenheit nachgetragen, dafs von Bamberger und Rising bezw. F. Brady[4]) die folgenden Chinole studirt wurden, die durch Einwirkung von Wasser bezw. Schwefelsäure aus den entsprechenden Hydroxylaminderivaten entstanden:



Ersteres reagirt in Folge „sterischer Hemmung" nicht mit Arylhydrazinen; beide lagern sich sowohl unter dem Einflufs von Wasserstoff- als von Hydroxylionen in die entsprechenden Hydrochinone (III) um.

Von den Säuren begnügen wir uns mit der Erwähnung der Amylpropiolsäure (I) und der Hexylpropiolsäure (II), die

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3047. — [2]) Dieses Jahrbuch 10 (1900), 124. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3121; vergl. 34, 253. — [4]) Ibid. 33, 3636, 3642.

Ch. Moureu und R. Delange[1]) durch die Verseifung der auf folgendem Wege erhaltenen Ester gewannen:

$$R—C\equiv C—Na + Cl—CO—O—R^1 = NaCl + R—C\equiv C—CO—O—R^1.$$

I. $R = C_5H_{11}$, Schmelzp. + 5°, Siedep. 149 bis 149,5° bei 20 mm
II. $R = C_6H_{13}$, " — 10°.

Schliefslich seien den vorjährigen Angaben[2]) über das Aethylperoxyd solche über das Methylhydroperoxyd (I) und über das Aethylhydroperoxyd (II) angefügt:

I. $CH_3—O—O—H$ II. $C_2H_5—O—O—H$.

Ersteren Körper versuchten A. v. Baeyer und V. Villiger[3]) zu gewinnen. Eine alkalische Hydroperoxydlösung wurde mit Methylsulfat behandelt, das nach rasch verlaufener Reaction gebildete Dimethylperoxyd als Gas nach dem Ansäuern weggekocht und sodann das Destillat durch nochmalige Fractionirung concentrirt, worauf durch Barythydrat und Alkohol die in langen glänzenden Nadeln aus der concentrirten Lösung sich abscheidende Baryumverbindung gewonnen wurde. Die getrockneten Krystalle (etwa 0,5 g) explodirten beim Versuch, sie in ein Röhrchen einzufüllen, so heftig unter Feuererscheinung, dafs von einem weiteren Studium abgesehen wurde. Diese viel gröfsere Explosivität der Methylverbindung im Verhältnifs zum Aethylderivat erinnert an das analoge Verhältnifs von Methyl- und Aethylnitrat.

Vom Aethylhydroperoxyd (II) wurde der Siedepunkt auf ungefähr 95° geschätzt. Der Körper verhält sich Lösungsmitteln gegenüber etwa wie Alkohol. Aus der wässerigen Lösung wird er durch Ammonsulfat und Kaliumcarbonat ausgeschieden. Der Geruch erinnert zugleich an Chlorkalk und an Acetaldehyd. Molekulares Silber veranlafst Explosion. Aethylhydroperoxyd besitzt oxydirende Eigenschaften. Mit salpetriger Säure, Aethylnitrit und Amylnitrit entsteht Aethylnitrat[4]). Concentrirter Jodwasserstoff und concentrirtes Aethylhydroperoxyd wirken explosionsartig auf einander. Jod und Kalilauge liefern viel reichlicher und leichter Jodoform als mit Aethylalkohol. Tertiäre Basen werden zu den entsprechenden Aminoxyden oxydirt:

$$R_3N + HO—O—CH_2—CH_3 = R_3N{=}O + C_2H_5—OH.$$

Die Baryumverbindung, $Ba(O.O.CH_2.CH_3)_2 + 2\,H_2O$, stellt blätterige Krystalle dar, die durch Kohlensäure zersetzt werden. Säurederivate entstehen bei der Einwirkung von Säureanhydriden oder Chloriden: solche Ester der im Folgenden gleich zu erwähnenden Persäuren, z. B. Terephtaldiperester:

$C_6H_4(CO.O.O.C_2H_5)_2$, Blätter, Schmelzp. 37°

[1]) Compt. rend. 132, 988. — [2]) Jahrb. 10, 214. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 748. — [4]) Ibid. 34, 755.

verpuffen beim Erhitzen und durch Schlag. Bei der Verseifung liefern sie nicht Persäure und Alkohol (I), sondern Carbonsäure und Aethylhydroperoxyd (II):

I. $R.CO.O.OH + HO.C_2H_5$ II. $R.CO.OH + HO.O.C_2H_5$.

A. v. Baeyer und V. Villiger[1]) haben ferner beschrieben:

Phtalmonopersäure, $HO.CO.C_6H_4.CO.O.OH$, Nadeln, erweichen bei 110°,
Peroxydphtalsäure, $HO.CO.C_6H_4.CO.O.O.CO.C_6H_4.CO.OH$, Schmp. 156° (Gas).

Der Aethylester, $C_2H_5O.CO.C_6H_4.CO.O.O.CO.C_6H_4.CO.OC_2H_5$, Blätter, Schmelzp. 58 bis 59°, entsteht aus Aethylphtalsäurechlorid und alkalischer Wasserstoffperoxydlösung.

Terephtaldipersäure, $HO.O.CO.C_6H_4.CO.O.OH$, die, wie oben gezeigt, nicht aus dem Ester erhalten werden konnte, wurde aus Terephtalylchlorid und alkalischer Wasserstoffperoxydlösung dargestellt. Sie bildet verfilzte Nadeln, verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, giebt mit Anilinwasser Nitrosobenzol. Löst man die Säure in Natronlauge und leitet Kohlensäure ein, so scheidet sich ein saures Salz, $NaO.O.CO.C_6H_4.CO.O.OH$, in sechsseitigen Blättern aus.

IV. Stickstoffverbindungen.

Während in den zuletzt besprochenen Sauerstoffverbindungen die Aneinanderreihung von je zwei Atomen Sauerstoff und damit die Maximallänge solcher O-Ketten erreicht wurde, ist man bekanntlich beim Stickstoff schon weiter[2]) gekommen. Neuerdings ist es Th. Curtius und H. Franzen[3]) auch geglückt, folgende, von M. Busch und B. Weifs[4]) vergeblich erstrebte Synthese durchzuführen:

$$2\,{}^{C_6H_5.CH_2}_{C_6H_5.CH_2}{>}N-NH_2 + O_2 = 2\,H_2O + {}^{C_6H_5.CH_2}_{C_6H_5.CH_2}{>}N-N=N-N{<}^{CH_2.C_6H_5}_{CH_2.C_6H_5}$$

Es wurde das Dibenzylhydrazin in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst, auf 0° abgekühlt und dann langsam Quecksilberoxyd eingetragen. Das Tetrazon bildet schneeweifse Nädelchen vom Schmelzp. 97°.

Das Dimethylanilinoxyd[5]) besitzt eine grofse Neigung, sich des Sauerstoffs zu entledigen, so dafs der Stickstoff in den dreiwerthigen Zustand übergeht:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 762. — [2]) Vergl. Jahrb. 10, 216. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 552. — [4]) Ibid. 33, 2701. — [5]) Ibid. 32, 1882.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! N{=}O + O{=}N \!\!<\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} = O_2 + \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! N{=}N \!\!<\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Unter den Zersetzungsproducten, die beim Erhitzen des trockenen Oxydes oder seines Chlorhydrates erhalten werden, befindet sich auch das polymere Dimethylanilin, das schon früher von Lippmann und Lange [1]) dargestellt worden war, von dem aber die Constitution noch nicht im Sinne obiger Formel entschieden ist. Ferner isolirten E. Bamberger und P. Leyden [2]) aus den Harze und Farbstoffe enthaltenden Zersetzungsproducten Dimethyl-, Monomethylanilin, Anilin, Formaldehyd, Ameisensäure, Dimethylamido-o-phenolanhydrid (I), p- und o-Dimethylamidophenol (II), Tetramethyldiaminodiphenylmethan (III), Tetramethylbenzidin (IV), p-Amidophenol, Hydrochinon und zwei nicht näher charakterisirte krystallinische Körper:

I. $(CH_3)_2N.C_6H_4.O.C_6H_4.N(CH_3)_2$ II. $(CH_3)_2N.C_6H_4.OH$
III. $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ IV. $(CH_3)_2N.C_6H_4.C_6H_4.N(CH_3)_2$.

Von den Verbindungen, die Stickstoff direct mit Sauerstoff verbunden enthalten, konnten wir die Nitrokörper schon oben bei den „Substitutionen“ und „Reductionen“, die Azokörper im letzteren Capitel behandeln, so dafs hier noch die Derivate der salpetrigen Säure verbleiben, zumal wir auch schon Abkömmlinge des Stickstoffdioxyds [3]) unter den Nomenclaturneuerungen erwähnt haben [4]).

Von der salpetrigen Säure ist zwar allgemein bekannt, dafs sie sich leicht esterificiren läfst, aber auf die auffallende Erscheinung, dafs dieser Procefs in verdünnter wässeriger Lösung so schnell wie eine Salzbildung verläuft, haben erst neuerdings A. v. Baeyer und V. Villiger [5]) aufmerksam gemacht. Am prägnantesten zeigte sich dies beim Benzylalkohol. Trägt man in die angesäuerte wässerige Lösung dieses Alkohols Natriumnitrit ein, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich durch Ausscheidung von Benzylnitrit, Siedep. 80 bis 81° bei 35 mm. Dieser Ester kann nicht identisch sein mit dem von F. Hollemann [6]) aus Benzylchlorid und Silbernitrit erhaltenen Präparat. — Die Alkylnitrite werden von Hydroperoxyd in Salpetersäure und Alkohol gespalten:

$$R.CH_2.O.NO + HO.OH = R.CH_2.OH + O_2N.OH.$$

Bei der Umsetzung von Silbernitrit (1815 g) mit Bromessigsäureäthylester erhielten R. Scholl und A. Schöfer [7])

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2139. — [2]) Ibid. 34, 12. — [3]) O. Piloty u. B. Graf Schwerin, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 12. — [4]) Siehe oben S. 108. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 755. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13, 403. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 870.

folgende Producte, deren Entstehung zum Theil auf den als Verdünnungsmittel verwendeten Alkohol zurückzuführen ist:

163,0 g Glykolsäureester, $HO.CH_2.CO.OC_2H_5$,
9,5 g Aethylglykolsäureester, $C_2H_5.O.CH_2.CO.OC_2H_5$,
30,0 g {Glykolsäureesternitrit, $ON.O.CH_2.CO.OC_2H_5$,
Glykolsäureesternitrat, $O_2N.O.CH_2.CO.OC_2H_5$,
197,0 g Oxalsäurediäthylester, $C_2H_5.O.CO.CO.OC_2H_5$ [1]),
1,0 g Oxalesternitriloxyd, $O:N:C.CO.OC_2H_5$ [2]),
28,0 g Dicyanoxyddicarbonsäureester, $O:N:C.CO.OC_2H_5$ [3]),
$C_2H_5O.CO.C:N:O$
10,0 g Verbindung $C_3O_2N(CO.OC_2H_5)_2$.

Der echte Nitroessigester, $O_2N.CH_2.CO.OC_2H_5$ [4]) (Siedp. 105 bis 107° bei 25 mm), der aus α-Nitrodimethylakrylsäureester und Ammoniak entsteht, ist also nicht unter obigen Umsetzungsproducten und danach sind frühere Angaben Forcrand's [5]) zu corrigiren.

Ueber die Ester der Aminosäuren hat E. Fischer [6]) gearbeitet. Er bezweckte dabei die Trennung der verschiedenen Aminosäuren, der Spaltungsproducte der Proteïnstoffe, zu verbessern. Zur Darstellung der Ester wurden ihre primär gebildeten Chlorhydrate in der Kälte durch Alkali in concentrirter wässeriger Lösung zersetzt; nach Zusatz von Kaliumcarbonat wurde sodann ausgeäthert. Die Ausbeuten waren fast ebenso gut als bei dem Verfahren von Curtius, das auf der Verwendung von Silberoxyd beruht. Es wurden so erhalten die neutralen Aethylester des Glykokolls, Sarcosins, Alanins, der α-Aminobuttersäure, des l- und r-Leucins, der r-α-Amino-normalcapronsäure, des Phenylalanins, des Tyrosins, der d-Asparagin- und der d-Glutaminsäure. Sie sind (mit Ausnahme des krystallisirbaren Tyrosinderivates) im Vacuum destillirbare, alkalisch reagirende Flüssigkeiten, deren Wasserlöslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Sie eignen sich zur Isolirung der Aminosäuren aus complicirteren Gemischen, da die Säuren leicht durch Kochen der Ester mit Barythydrat (oder auch mit Wasser allein) zurückgewonnen werden können. Zur Identificirung der Ester dienen aufser dem Siedepunkt auch noch die meist schön krystallisirenden Pikrate. Die Aminogruppe ist in den Estern sehr reactionsfähig. Besonders leicht vollzieht sich der Uebergang in die Diacipiperazine (I), die durch Salzsäure partiell zu den einbasischen Säuren gespalten werden können (II):

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 862. — [2]) Ibid. 34, 865. — [3]) Ibid. 34, 868. — [4]) Bouveault u. Wahl, Compt. rend. 131, 748. — [5]) Bull. soc. chim. 31, 536; Journ. f. prakt. Chem. 19, 487. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 433.

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} NH—CH_2—CO \\ | \qquad\qquad\ \ | \\ CO—CH_2—NH \end{array} + H_2O = \begin{array}{r} NH_2—CH_2—CO \\ | \\ HO.CO—CH_2—NH \end{array}\ \text{(II).}$$

Letztere sind auch sehr reactionsfähig, so dafs z. B. von E. Fischer und E. Fourneau[1]) folgende Derivate erhalten werden konnten:

$C_6H_5.NH.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.OH$, mittelst Phenylisocyanat,
$C_2H_5O.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.OC_2H_5$, mittelst Chlorkohlensäureester,
$NH_2.CO.NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.OC_2H_5$ [?], aus Vorigen mit Ammoniak.

Damit ist ein Weg beschritten, die aus den Proteïnstoffen durch Hydrolyse entstehenden Aminosäuren durch Anhydrisirung wieder zu gröfseren Complexen zu vereinigen, wobei wohldefinirbare Substanzen entstehen, die im Gegensatze zu den seither von den verschiedensten Forschern gewonnenen analogen Gebilden nicht amorph sind, sondern gut krystallisiren oder gut krystallisirende Derivate geben, so dafs man auch über den Grad ihrer Verwandtschaft zu den natürlichen Proteïnstoffen wird Auskunft erhalten.

Aufser den α-Aminosäuren hat aber E. Fischer auch den β-Aminosäuren seine Aufmerksamkeit zugewendet und dabei gemeinsam mit G. Röder[2]) die Synthese des Uracils, Thymins und Phenyluracils ausgeführt. Dabei handelt es sich um zwei Reactionen: 1. Umsetzung von Kaliumcyanat mit den Salzen der β-Aminoester, so entsteht z. B. aus β-Aminobuttersäure das Methylhydrouracil (I); 2. wurde Harnstoff mit der ungesättigten Säure selbst in Reaction gebracht (II):

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} CH_3.CH.CH_2.CO \\ \qquad\ | \qquad\quad\ \ | \\ \quad NH.CO.NH \end{array}\quad \text{II.}\ \begin{array}{l} CH.CO.OH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{r} NH_2 \\ | \\ NH_2—CO \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_2—CO—NH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2—NH—CO \end{array}.$$

Als diese Hydrouracile mit Brom in Eisessiglösung auf 100° erhitzt wurden, gingen sie in Monobromderivate über, denen durch kalte verdünnte Alkalien oder besser durch Erhitzen mit Pyridin Bromwasserstoff entzogen werden konnte, so dafs die entsprechenden Uracile entstanden. So wurde aus Akrylsäure schliefslich Uracil (I), aus Crotonsäure das Methyluracil von Behrend (II), aus Methakrylsäure das von Kossel und Neumann unter den Spaltungsproducten der Nucleïnsäure aufgefundene Thymin (III) und endlich aus Zimmtsäure das Phenyluracil (IV) dargestellt:

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} NH—CO—NH \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH{=}CH—CO \end{array}\quad \text{II.}\ \begin{array}{l} \quad NH—CO—NH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH_3.C{=}CH—CO \end{array}\quad \text{III.}\ \begin{array}{l} NH—CO——NH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH{=}C(CH_3)—CO \end{array}$$

$$\text{IV.}\ \begin{array}{l} \quad NH—CO—NH \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.C{=}CH—CO \end{array}.$$

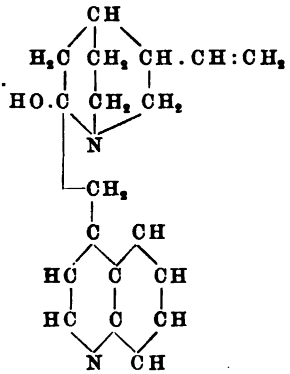
---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2868. — [2]) Ibid. 34, 3751.

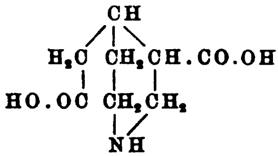
Wir können das Kapitel der Stickstoffverbindungen nicht abschließen, ohne noch wenigstens zwei Arbeiten über Glieder der Alkaloidgruppe zu erwähnen, damit nicht die irrthümliche Vorstellung erweckt wird, es sei die Seite 189 geschilderte Synthese des Tropidins das einzig Nennenswerthe von dieser Gruppe im abgelaufenen Zeitraume.

Zd. H. Skraup hat in Fortsetzung seiner Studien über die Constitution der Chinaalkaloide [VI. Mittheilung [1]] die Cincholoiponsäure (II) in eine stickstofffreie Säure (III) übergeführt, letzterer Synthese aus Natriummalonester und Methylglutaconester (IV) erzielt, damit ihre Constitution sichergestellt und so auch aufs Neue die Königs'sche Formel des Cinchonins (I) gestützt:

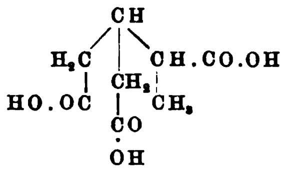
I.



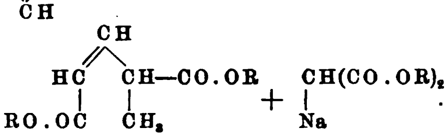
II.



III.



IV.



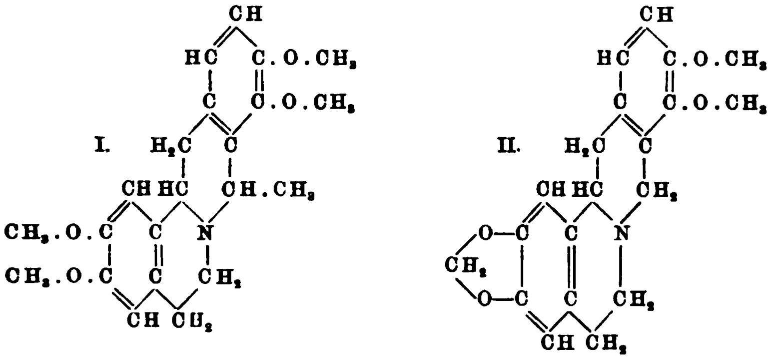
Von demselben Forscher wurde auch die Umlagerung des Cinchonins durch Schwefelsäure [2]) durchgeführt, ferner wurden die additionellen Verbindungen von Cinchonin mit Halogenwasserstoff in halogenfreie Basen [3]) verwandelt, α-i-Cinchonin oxydirt [4]) und genauere Angaben über die isomeren Cinchonine [5]) erbracht, die sich hier nicht gut im Auszug wiedergeben lassen.

Als letztes Alkaloid figurirt im Richter-Anschütz'schen Lehrbuch das Corydalin. Ueber seine Constitution arbeiten schon seit geraumer Zeit J. J. Dobbie und A. Lauder. Dem VII. Theil der betreffenden Untersuchungen [6]) entnehmen wir die

[1]) Monatsh. f. Chem. 21, 879. — [2]) Ibid. 22, 191. — [3]) Ibid. 22, 253; siehe oben S. 114. — [4]) Monatsh. f. Chem. 22, 1083. — [5]) Ibid. 22, 1097. — [6]) Chem. Soc. Proc. 17, 252, 255.

folgende Constitutionsformel des Corydalins (I), die in klarer Weise seine Beziehungen zum Tetrahydroberberin (II) erkennen läfst:

Corydalin, $C_{22}H_{27}NO_4$, Tetrahydroberberin, $C_{20}H_{21}NO_4$, } farblos — Dehydrocorydalin, $C_{22}H_{23}NO_4$, Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$, } gelb.



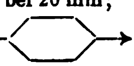
Auf die Begründung dieser Constitutionen, die sich vorläufig auf die durch Oxydation gewonnenen Abbauproducte stützt, können wir hier nicht näher eingehen.

V. Anderweitige Verbindungen.

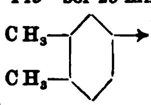
Die erste aromatische **Bor**-Verbindung hatten im Jahre 1879 A. Michaelis und P. Becker aus Bortrichlorid und Quecksilberdiphenyl dargestellt. Ersterer hat nun mit mehreren Schülern [1]) weitere aromatische Borverbindungen auf dem angegebenen Wege erhalten, statt des unbequemen so leicht flüchtigen Borchlorids aber wurde meist das bei 90° siedende Bromid verwendet.

Es wurden unter Anderem erhalten vom Phenyl ($R = C_6H_5$):

$R-B<^{Br}_{Br}$ Schmelzp. 32 bis 34°, Siedep. 99 bis 101° bei 20 mm; $Br-B<^{R}_{R}$ Schmelzp. 24 bis 25°, Siedep. 150 bis 160° bei 8 mm;

vom p-Tolyl ($R = CH_3-$ ):

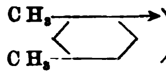
$R-B<^{Br}_{Br}$ Schmelzp. 44 bis 45°, Siedep. 145° bei 25 mm; $R-BO$ Schmelzp. 257 bis 258°;

vom o-Xylyl ($R =$ ):

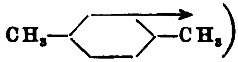
$R-B<^{Cl}_{Cl}$ Schmelzp. 0°, Siedep. 212°; $R-BO$ Schmelzp. 226°; $R-B<^{OH}_{OH}$ Schmelzp. 190,5°;

---

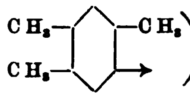
[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 315, 19—43.

vom m-Xylyl (R = ):

$R{-}B{<}^{Cl}_{Cl}$ Siedep. 218°; $R{-}B{<}^{Br}_{Br}$ Siedep. 125° bei 15 mm; R—BO Schmelzp. 202°; $R{-}B(OC_2H_5)_2$ Siedep. 160°;

vom p-Xylyl (R = ):

$R{-}B{<}^{Cl}_{Cl}$ Siedep. 205°; R—BO Schmelzp. 176°; $R{-}B{<}^{OH}_{OH}$ Schmelzp. 186°;

vom Pseudocumyl (R = ):

$R{-}B{<}^{Br}_{Br}$ Siedep. 170 bis 190° bei 16 mm; R—BO Schmelzp. 211°.

Ferner wurden die p-Borbenzoësäure (I) durch Oxydation von p-Tolylborsäure gewonnen und mehrere Ester der Orthoborsäure (II) aus Bortrichlorid und den entsprechenden Phenolen erhalten:

I. $HO.CO{-}C_6H_4{-}B{<}^{OH}_{OH}$ Schmelzp. 225°.

II. $B(OR)_3$: $R = C_6H_5$, Siedep. oberhalb 360°, $R = m\text{-}C_6H_4.CH_3$, Schmelzp. 40°, $R = \beta\text{-}C_{10}H_7$, Schmelzp. 115°.

Silicium-Verbindungen stellten F. S. Kipping und L. L. Lloyd [1]) mit dem Bestreben dar, enantiomorphe, d. h. asymmetrische Formen zu gewinnen. Die Reactionen verliefen nach folgendem Schema:

I. $SCl_4 + R'OH = HCl + SiCl_3.OR'$
II. $SiCl_3.OR' + R''OH = HCl + SiCl_2(OR')(OR'')$
III. $SiCl_2(OR')(OR'') + R'''OH = HCl + SiCl(OR')(OR'')(OR''')$.

Statt der Alkohole und Phenole können auch Amidoverbindungen verwendet werden. Wir verzeichnen folgende Beispiele des Typus III:

	R′	R″	R‴		
Si	CH_3	C_2H_5	C_6H_5	Cl, Siedep. 241°,	
Si	CH_3	C_2H_5	C_4H_9	Cl, Siedep. 160°,	
Si	CH_3	C_2H_5	C_6H_5	$NH.C_6H_5$	dicke Oele.
Si	CH_3	C_2H_5	C_6H_5	$C_{10}H_{19}$ (Menthyl)	dicke Oele.

Die Trennung in enantiomorphe Formen war, da die Körper nicht krystallisiren, natürlich nicht möglich.

Aus den Arbeiten von A. Michaelis und seinen Schülern [2]) über die organischen **Phosphor**verbindungen seien folgende Zusammenstellungen gegeben:

---

[1]) Chem. Soc. Journ. 79, 449. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1291; Liebig's Ann. d. Chem. 315, 43—103.

Phosphinsäuren $\frac{A}{B}>PO.OH$			Phosphine $(R)_3P$	
A	B	Schmelzp.	R	Schmelzp.
C_6H_5 . . .	C_6H_5	190°	C_6H_5	79°
CH_3 . . .	C_6H_5	133°	p-C_7H_7	146°
C_6H_5 . . .	p-C_7H_7	116°	m-$C_6H_3(CH_3)_2$ . . .	154°
p-C_7H_7 . .	p-C_7H_7	123°	p-$C_6H_3(CH_3)_2$ . . .	155°
CH_3 . . .	p-C_7H_7	120°	$C_6H_2(CH_3)_3$ [1]) . . .	217°
p-C_7H_7 . .	$C_6H_5.CH_2$ . .	145°	$C_6H_2(CH_3)_3$ [2]) . . .	206°
$C_2H_5.C_6H_4$	$C_2H_5.C_6H_4$ . .	Oel	$(C_6H_5)_2$,p-C_7H_7 . .	68°
C_6H_5 . . .	$(CH_3)_3C_6H_2$ [1]) .	181°	C_6H_5,(p-$C_7H_7)_2$ . .	57°
$(CH_3)_3C_6H_2$	$(CH_3)_3C_6H_2$ [1]) .	203°	Cl.C_6H_4,(p-$C_7H_7)_2$.	115°
$C_{10}H_7$ . . .	$C_{10}H_7$	203°		

Phosphoniumjodid $R_3XP.J.$			Oxyde R_3PO	
R	X	Schmelzp.	R	Schmelzp.
m-$C_6H_3(CH_3)_2$ . .	CH_3 . . .	230,0°	p-$C_6H_3(CH_3)_2$ . .	173°
m-$C_6H_3(CH_3)_2$ . .	C_2H_5 . . .	125°	C_9H_{11} [2])	222°
p-$C_6H_3(CH_3)_2$ . . .	CH_3 . . .	169°	Sulfide: R_3PS	
p-$C_6H_3(CH_3)_2$ . . .	C_2H_5 . . .	220°		
C_9H_{11} [1])	CH_3 . . .	291°	p-$C_6H_3(CH_3)_2$ . .	170°
C_9H_{11} [2])	CH_3 . . .	269°	C_9H_{11} [2])	192°

Die seither noch fehlende Classe der primären **Arsine** hat durch Arbeiten von A. W. Palmer und W. M. Dehn [3]) nunmehr zwei Vertreter erhalten, das Monomethyl (I)- und das Monophenyl (II)-Arsin:

I. $CH_3—AsH_2$, Siedep. + 2° bei 755 mm,
II. $C_6H_5—AsH_2$, Siedep. 148°.

Ersteres ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Kakodylgeruch. Beim Zutritt der Luft bildet es dicke, weifse Nebel, entzündet sich aber zum Unterschied vom Dimethylarsin nicht von selbst. Trockener Sauerstoff liefert das feste Methylarsinoxyd, Schmelzp. 95°, und bei Entfernung des entstehenden Wassers die bekannte Methylarsensäure:

$$CH_3—AsH_2 + O_2 = CH_3—AsO + H_2O$$
$$2\,CH_3—AsH_2 + 3\,O_2 = 2\,CH_3—AsO(OH)_2.$$

Das Monophenylarsin erinnert im concentrirten Zustande im Geruch etwas an Phenylisonitril, verdünnt an Hyacinthen. Luft oxydirt die Verbindung wahrscheinlich zu Arsenobenzol,

[1]) = Pseudocumyl. — [2]) = Mesityl. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3594.

Schmelzp. 195 bis 208°. Dargestellt wurden beide Körper durch Reduction der Methylarsensäure von Klinger und Kreutz [1]) bezw. der Monophenylarsensäure von Michaelis und Lösner [2]) mittelst amalgamirtem Zinkstaub und Salzsäure in Mischung mit Alkohol:

$$CH_3—AsO(OH)_2 + 3H_2 = 3H_2O + CH_3—AsH_2.$$

Ueber Verdrängungen in der **Phosphor-Arsen-Antimon-Gruppe** beobachteten F. Krafft und R. Neumann [3]) Folgendes: An den Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor zeigt sich, dafs das positivere Arsen den Phosphor und das noch positivere Antimon das Arsen verdrängt. Das umgekehrte Verhältnifs gilt bei der Einwirkung des Phosphors und seiner „Homologen" auf die Phenylverbindungen: aus Triphenylstibin wird Triphenylarsin, aus diesem Triphenylphosphin erhalten. Antimon aber wirkt auch bei 300° nicht auf Triphenylarsin. Es zeigt sich so eine vollständige Uebereinstimmung mit den Umsetzungsverhältnissen der Elemente der VI. Gruppe, die wir gleich besprechen werden, und mit jenen der Halogenfamilie.

Erhitzt man Diphenyl**selenid** [4]) mit der äquivalenten Menge Schwefel im offenen Gefäfse bis nahe zum Sieden, so bildet sich Phenyl**sulfid**:

$$C_6H_5—Se—C_6H_5 + S = Se + C_6H_5—S—C_6H_5.$$

Auch das **Tellur** wird so aus dem Diphenyltellurid verdrängt; dabei bildet sich aufser Phenylsulfid auch noch Phenyldisulfid. Diphenylsulfid selbst wurde durch Sauerstoff nicht angegriffen, umgekehrt bekommt man aber aus Diphenyläther mit Schwefel bei 350° Phenylsulfid:

$$C_6H_5—O—C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5—S—C_6H_5.$$

Diese Reaction ist keine glatte. Auf die Analogie mit dem Verhalten von Fluor, Chlor, Brom und Jod kann hier nur hingewiesen werden.

Das oben erwähnte Diphenyltellurid wurde von O. Steiner [5]) dargestellt, indem Quecksilberdiphenyl mit Tellur in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Einschmelzrohr auf 220 bis 230° erhitzt wurde [6]). Aus der Analyse der Fraction 174° bei 10 mm ergiebt sich für das Tellur das Atomgewicht 126,4 (H = 1,008, C = 12,003). Vergl. Kap. Anorgan. Chemie.

Andere aromatische Tellurverbindungen wurden von E. Rohrbaech [7]) untersucht. Den aus Tellurtetrachlorid und

---

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 249, 147. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 264. — [3]) Ibid. 34, 565. — [4]) F. Krafft u. O. Steiner, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 560. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 570. — [6]) F. Krafft u. R. E. Lyons, Ibid. 27, 1768. — [7]) Liebig's Ann. d. Chem. 315, 9.

Anisol bezw. Phenetol von E. Rust[1]) erhaltenen Dichlortelluroverbindungen wurde durch Zinkstaub das Chlor entzogen:

$$R_2TeCl_2 + Zn = ZnCl_2 + R_2Te$$

und so p-Telluranisol, $(CH_3O.C_6H_4)_2Te$, Schmelzp. 50°; p-Tellurphenetol, Schmelzp. 64°, erhalten. Von diesen Körpern wurden dann noch die folgenden Sulfide dargestellt:

R.TeS—S—STe.R (dunkelroth bezw. rothbraun)

R	Schmelzp.
$CH_3.O.C_6H_4$	61°
$C_2H_5.O.C_6H_4$	114°

$$\begin{matrix} C_2H_5.O.C_6H_4.TeS \\ C_2H_5.O.C_6H_4.TeS \end{matrix}\!>\!S$$ Schmelzp. 92°, rothbraune Nädelchen.

Endlich wurden noch Ketoderivate des Tellurchlorids erhalten:

$$R.CO.CH_2\!-\!\underset{\underset{Cl}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{Te}}\!-\!CH_2.CO.R$$

R	Schmelzp.	R	Schmelzp.
C_6H_5	186 bis 187°	α-$C_{10}H_7$	203 bis 204°
p-$CH_3.C_6H_4$[2])	200°	p-$CH_3.O.C_6H_4$	190°
m-$(CH_3)_2C_6H_3$	180°	p-$C_2H_5.O.C_6H_4$	212 bis 213°
$(CH_3)_3C_6H_2$	188° (Pseudocumyl).		

Beim Versuch, das Chlor durch Hydroxyl zu substituiren, trat Spaltung im Sinne folgender Gleichung ein:

$$(R.CO.CH_2)_2TeCl_2 + 2KOH = TeO_2 + 2KCl + 2R.CO.CH_3.$$

Wir schliefsen unseren diesjährigen Bericht über die wichtigsten Fortschritte der organischen Chemie mit einem Blick auf die in der letzten Zeit ziemlich zahlreichen Arbeiten über die Anwendung von **Magnesium**-Verbindungen zu synthetischen Zwecken. Es wurde nämlich nachgewiesen, dafs in vielen Fällen statt Zink Magnesium gebraucht werden kann und dafs mit Hülfe von Magnesiumalkyljodiden die Reactionen schneller verlaufen und viel bessere Ausbeuten ergeben. Das Arbeiten mit Magnesiumalkylen unterblieb trotz der ziemlich weit zurückliegenden Versuche von Fleck[3]), der aus Magnesiummethyl und Acetylchlorid Trimethylcarbinol dargestellt hatte:

$$Mg(CH_3)_2 + 2CH_3.CO.Cl + H_2O = (CH_3)_3C.OH + MgCl_2 + CH_3.COOH,$$

weil die Magnesiumalkyle weder flüchtig noch in den gewöhnlichen Solventien löslich sind. Ph. Barbier[4]) zeigte vor einiger Zeit, dafs man aber gar nicht zuerst Magnesiummethyl herzustellen braucht, sondern dafs z. B. Jodmethyl auf Methylheptenon in ätherischer Lösung bei Anwesenheit von Magnesium so einwirkt, dafs man schliefslich Dimethylheptenol erhält. V. Grignard[5]),

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2828. — [2]) E. Rust, Ibid. 30, 2833. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 276, 134. — [4]) Compt. rend. 128, 110. — [5]) Ibid. 130, 1322; 132, 558.

theilweise gemeinschaftlich mit Tissier [1]), hat dann beobachtet, dafs Magnesium und Alkyljodid resp. -bromid in Gegenwart von trockenem Aether sehr leicht reagiren und Verbindungen der Formel R.MgBr(J) bilden, die im Aether sich auflösen. E. E. Blaise [2]) wies nach, dafs der Aether hier nicht nur die Rolle eines einfachen Lösungsmittels spielt, sondern dafs er sich an der Reaction betheiligt, so dafs z. B. folgende Verbindung entsteht:

$$C_2H_5 . MgJ . (C_2H_5 . O . C_2H_5).$$

Grignard isolirte eine gut krystallisirende Verbindung

$$C_4H_8O . MgJ . (C_2H_5)_2O$$

aus der Combination von Magnesium, Methyljodid, Aceton und Aether.

Die magnesiumorganischen Verbindungen haben bisher zur Ausführung folgender Reactionen gedient:

I. Aldehyde [3]) liefern secundäre Alkohole, z. B. $C_6H_5 . CH(OH) . C_4H_9$.

II. Ketone [4]) geben tertiäre Alkohole: $C_6H_5 . CH_2 . C(OH)(CH_3)_2$, eine Reaction, die von N. Zelinsky [5]) auf Cyklopentanon und Cyklohexanon und deren Methylderivate angewandt wurde.

III. Ungesättigte Aldehyde oder Ketone liefern manchmal unbeständige Alkohole, so dafs beim Destilliren ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht, z. B. aus Mesityloxyd und Methylmagnesiumjodid: $CH_3 . C(CH_3) : CH . C(CH_3) : CH_2$.

IV. Ester einbasischer Säuren liefern secundäre Alkohole, so entstehen z. B. aus Aethylformiat und Magnesiumäthylbromid 73 Proc. Diäthylcarbinol:

$$C_2H_5 . O . CO . H;\ C_2H_5 . Mg . Br \longrightarrow C_2H_5 . CH(OH)C_2H_5$$ [6]).

V. Säurechloride und Säureanhydride erzeugen tertiäre Alkohole: Benzoylchlorid und Jodmethyl geben Dimethylphenylcarbinol, $C_6H_5 . C(OH)(CH_3)_2$, Schmelzp. 23° [7]).

VI. Gesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen neben den Alkylmagnesiumhaloiden und zwar bei den niedrigeren Alkylen in Nebenreactionen, mit Verlängerung der Kohlenstoffkette in zunehmender Menge, so dafs diese Reaction von C_6 an zur Hauptreaction wird:

$$2 C_6H_{13} . Br + Mg = MgBr_2 + C_{12}H_{26}.$$

Aethylenbromid aber giebt nur Aethylen [8]).

---

[1]) Compt. rend. 132, 683. — [2]) Ibid. 132, 833. — [3]) V. Grignard. — [4]) Compt. rend. 130, 1322. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2877, 3950. — [6]) Compt. rend. 132, 336. — [7]) Tissier u. V. Grignard, ibid. 132, 683. — [8]) Ibid. 132, 835.

VII. Die Halogenatome des Benzols und die Homologen reagiren mit Magnesium in gleicher Weise wie die aliphatischen Halogenalkyle. Auch die Verbindungen $C_6H_5.MgBr$; $C_7H_7.MgBr$ sind krystallinisch und reagiren mit den oben sub I bis V angegebenen Körpern in der dort beschriebenen Weise, so giebt z. B. Benzoësäuremethylester mit Magnesiumbrombenzol Triphenylcarbinol in theoretischer Ausbeute [1]).

Aus der zusammenfassenden Abhandlung Grignard's [2]) ist Obigem noch zuzufügen, dafs die Variationen der Reactionen zu neuen Abkömmlingen der Terpenkohlenwasserstoffe geführt haben.

VIII. Ester zweibasischer Säuren liefern Glykole resp. ungesättigte Alkohole [3]), z. B.:

Oxalester, $(CH_3)_2C(OH).C(OH)(CH_3)_2$,
Malonester, $(C_2H_5)_2C = CH.C(OH)(C_2H_5)_2$,
Bernsteinsäureester, $(C_2H_5)_2C(OH).CH_2.CH_2.C(OH)(C_2H_5)_2$.

IX. Ketone der aromatischen und der Fett-Reihe bilden sich aus Nitrilen nach folgender Gleichung [4]):

$$RC:N + JR' + Mg = (R)R'C{=}N{-}Mg{-}J$$

$$2\,{}^{R}_{R'}{>}C{=}N{-}Mg{-}J + 4\,H_2O = 2\,NH_3 + Mg(OH)_2 + MgJ_2 + 2\,R.CO.R'.$$

Die besten Ausbeuten wurden mit Alkyljodiden und cyklischen Nitrilen erhalten. Die substituirenden Gruppen zeigen dabei wieder einmal einen merklichen Einflufs auf den Verlauf der Reaction. So liefert Magnesiumäthyljodid mit

Benzonitril 80 Proc.; p-Toluylsäurenitril 46 Proc.; o-Toluylsäurenitril nur 17 Proc.

des entsprechenden Ketons.

X. Amylnitrit und Nitroäthan geben mit Magnesiumäthyljodid Diäthylhydroxylamin, $(C_2H_5)_2N.OH$ [5]).

Unser diesjähriger Bericht hat wieder gezeigt, dafs fleifsig und mannigfaltig auf dem Gebiete der Kohlenstoffverbindungen gearbeitet wurde. Wir können ihn nicht besser schliefsen als mit den Worten, die der verehrte Herausgeber unseres Jahrbuches vor Kurzem gesprochen hat [6]): „Blicken wir statt in eine ferne Zukunft in die Gegenwart, so dürfen wir wohl bekennen, dafs in der organischen Chemie heute kein weniger reges Leben herrscht

[1]) Compt. rend. 132, 1182. — [2]) Ann. Chim. Phys. 24, 433. — [3]) A. Valeur, Compt. rend. 132, 833. — [4]) E. E. Blaise, ibid. 133, 1217. — [5]) Ch. Moureu, ibid. 132, 837; vergl. J. Bevad, Journ. russ. phys. chem. Ges. 32, 420. — [6]) Richard Meyer, Probleme der organischen Chemie; Vortrag, abgedruckt in der Naturwissenschaftlichen Rundschau 17, Nr. 1, 2 u. 3.

als in den vergangenen Jahrzehnten. Eine Zeit lang hat der unorganische Theil unserer Wissenschaft unter dem beispiellosen Aufblühen der organischen Disciplin gelitten, weil diese fast alle thätigen Kräfte in Anspruch nahm. Wenn wir jetzt mit Freude die Wahrnehmung machen, wie die unorganische Chemie in unserer Zeit zu neuem blühenden Leben erwacht ist, so dürfen wir auf den ferneren Weg der organisch-chemischen Forschung mit nicht minder froher Zuversicht blicken. Ihre Probleme sind alt und ewig neu — sie werden es immer bleiben."

Physiologische Chemie.

Von

W. Küster.

Die physiologische Chemie hat im Jahre 1901 schwere Verluste erlitten.

Am 10. Februar schied M. v. Pettenkofer aus dem Leben. Wir verdanken ihm namentlich eine Reihe von Stoffwechselversuchen. So bestimmte er am Menschen exact die Gröfse des täglichen Gaswechsels unter normalen und pathologischen Umständen und den täglichen Wasserverlust; er konnte am Hunde darthun, dafs ein Uebergang von Eiweifs in Fett höchst wahrscheinlich stattfindet. Er arbeitete über den Werth des Fleischextracts, zeigte das Vorkommen des Kreatinins im Harn der Säuger und führte die nach ihm benannte Reaction auf Gallensäuren ein.

Am 13. Februar folgte ihm Theodor Husemann in Göttingen, der sich durch zahlreiche pharmakologische Untersuchungen sowie durch Herausgabe eines Handbuchs der gesammten Arzneimittellehre und durch seine „Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer und toxikologischer Hinsicht“ einen Namen gemacht hat.

Am 21. August verschied A. Fick, der gemeinsam mit J. Wislicenus 1865 den berühmt gewordenen experimentellen Nachweis lieferte, dafs zur Leistung von Muskelarbeit stickstofffreie Stoffe verwerthet werden können. Den Vorgängen bei der Diffusion, bei der Gerinnung und bei der Verdauung durch Pepsin wandte er seine Aufmerksamkeit zu und vertrat bereits 1871 die Ansicht, dafs die Schleimhautepithelien der Darmwand die Spaltung der Peptone in kleinere Bruchstücke bewerkstelligen können.

Am 7. September starb zu London J. L. W. Thudichum, der sich auf manchem Gebiete der physiologischen Chemie, besonders auf dem des Gehirns, bethätigte und unter Anderem

1879 das Heteroxanthin als constanten Bestandtheil des menschlichen Harns nachwies.

Am 14. October verstarb im Alter von 55 Jahren M. v. Nencki, Vorstand des Instituts für experimentelle Medicin in St. Petersburg, in welche Stellung er 1891 von Bern her berufen wurde. Seinen vielseitigen Arbeiten verdanken wir wichtigste Aufklärung und Anregung. Es sei nur erinnert an seine Untersuchungen über Oxydationsvorgänge im Thierkörper, über die Herkunft des Harnstoffs und den Ort seiner Bildung, über Fäulnifsvorgänge und über die chemische Natur des Bacterienleibes und der Enzyme. Er fand das Indol, das Skatol, das Methylmercaptan als Producte, die bei der Fäulnifs aus Eiweifs entstehen, und brachte das bei pankreatischer Verdauung entstehende Tryptophan in Zusammenhang mit den thierischen Farbstoffen, von denen er den Melaninen eine besondere Untersuchung widmete. Vor allem aber beschäftigten ihn die Beziehungen zwischen dem Blut-, dem Gallen- und dem Blattfarbstoff. Er lehrte uns eine zweckmäfsige Darstellung des eisenhaltigen Bestandtheils des Oxyhämoglobins und dessen Uebergang in Hämatoporphyrin, das er dem Bilirubin isomer fand. Und es war ihm noch vergönnt, den geahnten Zusammenhang des Chlorophylls mit dem Hämoglobin experimentell beweisen zu können (s. w. u.).

Literatur. Das gesammte Gebiet der physiologischen Chemie behandelt G. v. Bunge in seinem Lehrbuch der Physiologie des Menschen, dessen zweiter Theil eine in mehreren Capiteln vermehrte Auflage seiner bekannten physiologischen Chemie darstellt [1]).

Eine Reihe von Vorträgen über physikalische Chemie für Aerzte gab E. Cohen heraus [2]).

Eiweifsstoffe.

Eine klare Uebersicht über die Chemie der Eiweifsarten und verwandter Stoffe verschafft uns der Vortrag, welchen A. Kossel am 1. Juli vor der chemischen Gesellschaft zu Berlin gehalten hat [3]).

Nach Hopkins und Cole beruht die Farbenreaction von Adamkiewicz nicht auf der Bildung von Furfurol. Sie ist vielmehr kleinen Mengen von Glyoxylsäure zuzuschreiben, welche im Eisessig des Handels fast immer zugegen sind [4]).

---

[1]) Leipzig, Verlag von F. C. W. Vogel. — [2]) Leipzig, Verlag von W. Engelmann. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3214. — [4]) Proc. Roy. Soc. 68, 442.

Die Proteïne werden von Th. B. Osborne als basische Körper bezeichnet [1]; dafs sie auch mit Basen Salze geben können, deren Lösungen ionisirt sind — bekanntlich wird das Eiweifs bisher als Pseudobase und Pseudosäure nach der Bezeichnung von Hantzsch betrachtet [2] —, geht z. B. aus dem Verhalten bei der Elektrolyse hervor. W. Huiskamp stellt in Fortsetzung früherer Versuche von Hardy fest, dafs Caseïn, Serumglobulin, das Nucleoproteïd und das Nucleohiston der Thymusdrüse aus ihren Alkaliverbindungen durch den elektrischen Strom nach der Anode geführt werden. Der zuletzt erwähnte Körper fand sich daselbst nach drei- bis viertägiger Elektrolyse unzersetzt abgeschieden vor. Das Globin von F. N. Schulz wandert dagegen nach der Kathode [3].

Gröfser aber wie die elektrolytische Dissociation ist die hydrolytische Spaltung, welche Eiweifssalze in wässeriger Lösung erleiden. Das wird auch von W. Erb wieder betont, welcher das Salzsäurebindungsvermögen einiger reiner Eiweifskörper studirte [4]. Bei der Jodirung von Eiweifs beobachtete C. H. L. Schmidt das Auftreten von Jodsäure [5] und suchte deren Menge zu bestimmen [6].

Genuines Eiweifs giebt mit Formaldehyd eine Verbindung, welche beim Erhitzen nicht coagulirt; ähnlich verhalten sich einige andere Aldehyde, welche Leo Schwarz auf Serum- und Eieralbumin, Serumglobulin, Edestin und eine Heteroalbumose einwirken liefs [7].

Was bisher über das Krystallisationsvermögen der Eiweifskörper und die Form der Krystalle bekannt ist, fafste Fr. N. Schulz in einer empfehlenswerthen Broschüre zusammen [8].

S. Maximowitsch giebt eine Modification der Darstellung des krystallisirbaren Serumalbumins aus Pferdeblut [9].

Das Eiweifs von Saatkräheneiern enthält nach W. W. Worms ein rhombisch krystallisirendes Albumin, welches mit dem aus Hühner- oder Taubeneiern nicht identisch ist [10]. Neben diesem sind Globuline vorhanden und zwar verschiedene, wie denn auch andere thierische Producte eine grofse Anzahl dieser Eiweifsart zu enthalten scheinen. So gewinnt Leo Langstein durch Halbsättigung des Eierklars mit Kaliumacetat ein Globulin, welches sich von dem durch Halbsättigung mit Ammonsulfat ausfällbaren Gesammtglobulin durch einen geringeren Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff unterscheidet [11]. Auch das Serum-

---

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 240. — [2] Vergl. Cohnheim, Chemie der Eiweifskörper, S. 1. — [3] Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 32. — [4] Zeitschr. f. Biol. 41, 309. — [5] Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 55. — [6] Ibid. 34, 194. — [7] Ibid. 31, 460. — [8] Jena, Verlag von G. Fischer. — [9] Chem. Centralbl. 1901/2, S. 1229. — [10] Ibid. 1901/2, S. 1230. (Journ. russ. phys.-chem. Ges. 33, 448—460.) — [11] Beitr. z. chem. Phys. u. Pathol. 1, 83.

globulin läſst sich nach Spiro in ein „Euglobulin" und ein „Pseudoglobulin" zerlegen. Das erstere hat labende, das zweite labhemmende Wirkung und wird als Träger mancher „Antikörper" angesprochen [1]). Und dies bestätigt E. P. Pick, welcher die Immunstoffe verschiedener Blutsera durch fractionirte Fällung mit Ammonsulfat zu isoliren sucht und zunächst dabei findet, daſs die Antitoxine verschiedener Thiere sich nicht in den entsprechenden Fractionen vorfinden [2]). Liegen nun in den Antitoxinen in der That Globuline vor, so wird auch die Eiweiſsnatur der Toxine höchst wahrscheinlich, während das Pflanzengift Ricin wie sein im Kaninchenkörper erzeugtes Gegengift — das Antiricin — nach den Untersuchungen Jacoby's zwar colloïde Natur besitzen, den Eiweiſskörpern aber nicht zugezählt werden können [3]).

Als erste Umwandlungsproducte der Eiweiſskörper betrachtet Th. B. Osborne die „Proteane". Es sind das Stoffe, welche sich aus Globulinen schon durch Behandlung mit Wasser bilden [4]).

Die Einwirkung von Pepsin auf Blutfibrin in mit Schwefelsäure versetzter Lösung führt nach P. Mühle zu Amphopeptonen, welche — von Albumosen sorgfältig befreit — durch eine fractionirte Fällung mit Eisenalaun getrennt und gereinigt werden können. Es wurden schlieſslich zwei Peptone erhalten, welche als chemische Individuen betrachtet werden. Aus Analysen folgt die empirische Zusammensetzung

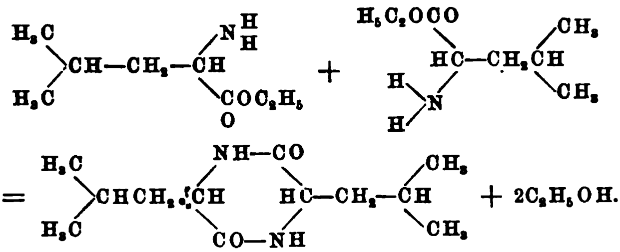
$$C_{21}H_{34}O_9N_6 \text{ und } C_{21}H_{36}O_{10}N_6,$$

mit welchen Formeln das Moleculargewicht in wässeriger Lösung übereinstimmt [5]).

Dagegen finden S. Fränkel und Leo Langstein, daſs unter den Producten, welche aus gereinigtem Hühnereiweiſs durch reinstes Pepsin hervorgehen, dasjenige, dem nach Kühne und Neumeister der Name Amphopepton zukommt, sich durch Alkohol in mehrere Fractionen zerlegen läſst [6]). Und Salaskin bestätigt von Neuem [7]), daſs Peptone nicht als die Endproducte peptischer Verdauung anzusehen sind; auch durch letztere können krystallisirende Verbindungen erhalten werden [8]). Ihm gelingt es z. B. aus dem Oxyhämoglobin vom Pferd allerdings in geringer Menge ein Leucinimid herzustellen, welches vielleicht mit dem von E. Fischer durch Erhitzen des inactiven Leucinesters im Rohr synthetisch enthaltenen 3,6-Diisobutyl-2,5-diacipiperazin identisch ist [9]).

---

[1]) Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 1, 79. — [2]) Ibid. 1, 351—444. — [3]) Arch. f. exp. Path. 46, 28. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 225. — [5]) Leipzig, Dissertation. Sep. v. Vf. — [6]) Monatsh. f. Chem. 22, 335. — [7]) Dieses Jahrbuch 10, 232 (1900). — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 592. — [9]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 448.



Endlich ist Dennstedt der Meinung, dafs die Bildung der Proteosen aus den Proteïnen keine einfache hydrolytische Spaltung ist, sondern ein chemischer Vorgang, bei dem stets Stickstoff als Ammoniak, meist auch Schwefel als Schwefelwasserstoff abgespalten wird und neben Wasseraufnahme eine Oxydation vor sich geht [1]).

Producte der Eiweifszersetzung.

Die verschiedenen Eiweifsarten unterscheiden sich nicht nur durch die chemische Natur der zum grofsen Molekül zusammentretenden Bruchstücke, sondern auch ganz wesentlich durch die Quantitäten, in welcher diese Componenten vorhanden sind — wenn es gestattet ist, einen Rückschlufs auf die Constitution des Ganzen aus der Menge der Spaltungsstücke zu ziehen, welche bei der immerhin eingreifenden Wirkung der hydrolysirenden Säuren entstehen. Gelingt es alle Producte, welche bei der Spaltung einer Eiweifsart resultiren, auch ihrer Menge nach zu bestimmen, so wird die Angabe derselben in der That eine bessere Vorstellung vom Wesen des betreffenden Proteïns geben als etwa die empirische Formel. Es waren Kossel und Kutscher, welche der Lösung der Eiweifsconstitutionsfrage im angegebenen Sinne näher zu kommen trachteten. Sie haben uns zunächst ein Verfahren zur möglichst quantitativen Abscheidung der Hexonbasen gegeben [2]). Mit Hülfe desselben bestimmte H. C. Haslam die Mengen der aus einer Deutero- und einer Heteroalbumose — dargestellt aus Witte's Pepton — abspaltbaren Hexonbasen [3]). E. Hart analysirte das Syntonin, eine sich von diesem ableitende Protalbumose und zwei Präparate von Heteroalbumosen ebenfalls nach Kossel's Methode, nur wurde das Ammoniak nicht durch Erhitzen mit Magnesia, sondern mit Baryumcarbonat bestimmt [4]). Das ältere Verfahren von Kossel, wonach Histidin als Chlorhydrat, Lysin als Pikrat, Arginin in der Verbindung mit Kupfer-

---

[1]) Chem. Ztg. 25, 514. — [2]) Siehe dieses Jahrbuch 10, 229 (1900). — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 54. — [4]) Ibid. 33, 347.

nitrat zur Wägung kamen, benutzten E. Schulze und E. Winterstein, um in einer Reihe pflanzlicher Eiweifsstoffe, die übrigens nicht einen Anspruch auf chemische Individualität machen, den Gehalt an Hexonbasen quantitativ festzustellen [1]).

Die beigefügte Tabelle zeigt nun in der That weitgehende Unterschiede, namentlich weisen die pflanzlichen Producte einen geringen Gehalt an Lysin auf, vom Legumin abgesehen. D. Lawrow erhielt endlich aus dem Globin des Oxyhämoglobins vom Pferde,

Es entstehen aus	Histidin	Arginin	Lysin	Ammoniak	Huminsubstanz	
	in Procenten des Gesammt-Stickstoffs					
Syntonin	4,53	10,29	3,98	4,32	8,34	Spaltung durch conc. HCl
Heteroalbumose 1 durch Coagulation	1,92	17,46	3,76	2,92	11,65	
Heteroalbumose 2 durch Alkoholfällung	0,64	17,36	8,11	4,95	6,8	
Protalbumose	5,76	9,3	3,76	4,01	9,17	
Deuteroalbumose aus Witte's Pepton	2,7	14,8	8,6	5,3	—	Spaltung durch siedende verd. H_2SO_4
Heteroalbumose	4,0	10,9	4,6	4,4	—	
	In Gewichtsprocenten					
Syntonin	2,66	5,06	3,26	0,83		
Heteroalbumose 1	1,12	8,55	3,08	0,56	—	
Heteroalbumose 2	0,37	8,52	7,03	0,97	—	
Protalbumose	3,35	4,55	3,08	0,76	—	
Heteroalbumose	2,2	4,9	3,5	0,79	—	
Deuteroalbumose	1,5	7,1	6,9	0,98	—	
Eiweifssubstanz aus Rothtannensamen A	0,79	8,9	0,15	—	—	
Eiweifssubstanz aus Rothtannensamen B	0,6	8,3	0,85	—	—	
Eiweifssubstanz aus Kiefernsamen	0,62	10,9	0,25	—	—	
Eiweifssubstanz aus Seekiefernsamen	0,78	11,3	0,79	—	—	
Eiweifssubstanz aus Kürbissamen	0,69	8,1	1,7	—	—	
	0,84	7,0	1,5	—	—	
Conglutin A	0,63	6,9	2,1	—	—	
Conglutin B	0,66	6,2	—	—	—	
Legumin	1,3	4,7	5,1	—	—	
	0,91	4,5	5,0	—	—	
Edestin	1,35	10,7	1,09	—	—	
	0,98	11,2	1,55	—	—	

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 547.

welches er mit Hülfe von Salzsäure und Zinn spaltete, 20,3 Proc. Hexonbasen, wovon wieder 12,4 Proc. auf das Histidin kamen [1]).

Alle diese Bestimmungen bedürfen aber weiterer Prüfung; zeigt doch ein Befund Hart's, dafs ein Gehalt von Chlornatrium insofern von Einflufs ist, als hierdurch der Huminstickstoff bis auf Null herabgesetzt werden kann, während Ammoniak- und Lysinstickstoff erheblich vermehrt erscheinen.

Was die Constitution und die Eigenschaften der Hexonbasen wie der übrigen Spaltungsproducte der Proteïne anbelangt, so haben unsere Kenntnisse im Berichtsjahre wesentliche Bereicherung erfahren; aufserdem wurde die α-Pyrrolidincarbonsäure als Componente von Eiweifs aufgefunden.

E. Schulze und E. Winterstein geben eine genaue Beschreibung der Synthese des Arginins aus Cyanamid und Ornithin. Es wird in der optisch-activen Form gewonnen. $[\alpha]_D = + 9{,}1$ [2]). Und F. Kutscher zeigt, wie diese in die inactive durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure übergeführt werden kann. Letztere wird auch unter den Spaltungsproducten von Proteïnstoffen (Fibrin) angetroffen [3]). Die Oxydation von Arginincarbonat mit Baryumpermanganat liefert γ-Guanidinbuttersäure, daneben Guanidin und Bernsteinsäure, welches Resultat sich mit der durch die Synthese erwiesenen Constitution des Arginins:

$$\begin{array}{l} NH_2\!-\!\underset{\overset{\cdot\cdot}{NH}}{C}\!-\!NH(CH_2)_3\underset{\overset{|}{NH_2}}{CH}.COOH \end{array}$$

deckt [4]).

E. Fischer gelang die Synthese einer αδ-Diaminovaleriansäure, welche als die racemische Form des Ornithins erkannt wurde [5]), auch die αγ-Diaminobuttersäure wurde synthetisch erhalten [6]). Beide Säuren werden aus verdünnter Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt.

Dagegen führte die Einwirkung von Ammoniak auf 1,5-Dibrompimelinsäureester zu isomeren Piperidinderivaten, nicht zum erwarteten Lysin [7]) (αε-Diamino-n-Capronsäure). Eine eingehende Untersuchung widmen E. Schulze und E. Winterstein dem optisch-activen Ornithin. Das Chloroplatinat ist in Wasser leicht löslich und unterscheidet sich im Aussehen scharf vom Lysinchloroplatinat. Wie das Lysin ist auch Ornithin durch Silbernitrat + Barytwasser nicht ausfällbar, was eine Trennung vom Arginin gestattet. Beim Erhitzen im Salzsäurestrom liefert das Ornithin unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlendioxyd Pyrrolidin:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 101. — [2]) Zeitschr. f. Chem. **34**, 134. — [3]) Ibid. **32**, 476. — [4]) Ibid. **32**, 278 u. 413. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 454. — [6]) Ibid. **34**, 2900. — [7]) Ibid. **34**, 2543.

$$\underset{NH_2}{H_2C}-(CH_2)_2\underset{NH_2}{CH}.COOH = \underbrace{H_2C-(CH_2)_2-CH_2}_{NH} + CO_2 + NH_3 \text{ [1]}.$$

Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure am Rückflufskühler geben aber weder Ornithin noch Arginin ein Pyrrolidinderivat[2]). Da nun trotzdem die α-Pyrrolidincarbonsäure, und zwar als l- und r-Form, sich aus den Spaltungsproducten, welche Caseïn, Eieralbumin, Blutfibrin, sowie Gelatine unter dem Einflusse heifser Salzsäure liefern, isoliren läfst, betrachtet E. Fischer die genannte Säure als ein in den betreffenden Eiweifskörpern vorgebildetes Product[3]). Die Darstellung dieser Säure aber wurde ermöglicht durch eine neue einfache Methode der Herstellung von Estern der Monoaminosäuren und die Trennung des Gemisches derselben durch fractionirte Destillation im Vacuum[4]).

Durch dieses Verfahren werden unter den Spaltungsproducten des Caseïns aufser den schon beobachteten Aminosäuren sicher nachgewiesen: Phenylalanin und eine Aminovaleriansäure von unbekannter Structur; sehr wahrscheinlich wurde die Anwesenheit von Glykokoll gemacht.

Durch das gleiche Verfahren konnten E. Fischer und Skita aus dem Fibroïn der Seide Glykokoll, l-Leucin, l-Phenylalanin und 21 Proc. vom Fibroïn als d-Alanin gewinnen[5]).

Das Phenylalanin scheint überhaupt in den meisten Proteïnstoffen vorgebildet zu sein. Nach dem von E. Jochem angegebenen Verfahren[6]) (Behandlung mit Salzsäure und Natriumnitrit) liefert dieser Körper Zimmtsäure, wobei als Zwischenproduct α-Chlor-β-Phenylpropionsäure anzusehen ist:

$$H_5C_6CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COOH \rightarrow H_5C_6CH_2-CHClCOOH \longrightarrow H_5C_6CH=CHCOOH.$$

Und es gelang V. Ducceschi[7]) und K. Spiro[7]), die letztere Säure aus Eieralbumin, Bluteiweifs, Casein, Leim und Hornsubstanz herzustellen.

Das Phenylalanin wird übrigens im wesentlichen Unterschied zu Leucin und Tyrosin aus saurer Lösung durch Phosphorwolframsäure als öliger, allmählich krystallinisch werdender Niederschlag gefällt, was, wie Schulze und Winterstein betonen, für die Isolirung von Werth sein könnte[8]).

Das Leucin wurde von Fr. Reich-Herzberge in geringer Menge auch unter den bei tryptischer Verdauung des Leims

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 34, 129. — [2]) Ibid. 33, 169. — [3]) Ibid. 33, 151 u. 412. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 443. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 177. — [6]) Siehe dieses Jahrb. 10, 172 (1900). — [7]) Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 1, 339 u. 347. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 574.

gebildeten Producten gefunden[1]. Eine neue Synthese des r-Leucins geben E. Erlenmeyer jun. und J. Kunlin[2].

Die Zerlegung der r-α-Amino-n-Capronsäure gelang E. Fischer und Hagenbach durch Ueberführung der Benzoylverbindung in die Cinchoninsalze[3].

Zur Herstellung von l-Tyrosin eignet sich die Hydrolyse des Fibroïns der Seide mittelst Schwefelsäure, es wurden von E. Fischer und A. Skita 10 Proc. vom Fibroïn gewonnen[4].

Ein chlorirtes Caseïn dagegen gab bei der Spaltung kein Tyrosin [Th. Panzer[5]].

Die Probe von Denigès ist nach Nasse eine werthvolle Unterstützung der Reactionen auf Tyrosin, da weder die drei Oxybenzoësäuren noch Eiweifskörper oder Peptone gleiche Färbungen erzeugen[6]. Nach E. Schulze kann Tyrosin wie Leucin Pflanzen als Nährstoff dienen[7].

Freie Asparaginsäure enthält das Secret, welches das Tritonshorn aus seiner Rüsselöffnung spritzt, und auch die frischen Drüsen, welche jenes Secret liefern, bergen bereits die freie Säure [M. Henze[8]].

Als ein wesentliches Spaltungsstück der Keratine ist von Mörner das Cystin resp. sein Reductionsproduct, das Cysteïn, nachgewiesen worden[9]. G. Embden bestätigt nun die Angaben Mörner's, dessen Methode etwas vereinfacht wird, und es gelingt ihm das Cysteïn auch aus echten Proteïnen zu isoliren[10]. Vielleicht ist aber primär doch Cystin gebildet worden, das nach J. Mauthner bereits durch Schwefeldioxyd wie auch durch Schwefelwasserstoff reducirt wird[11]. Letzterer beschreibt ein Kupfersalz des Cystins, $C_6H_{10}O_4N_2S_2Cu$, welches sich durch Kupferacetat bildet, eine Reaction, die zum mikrochemischen Nachweis des Cystins herangezogen werden kann. Den Angaben Mörner's entgegen wird nach E. Winterstein Cystin auch aus verdünnter Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt, allerdings scheidet sich die Verbindung erst nach 10 bis 20 Minuten als krystallinischer, in heifsem Wasser löslicher Niederschlag ab. Die Zersetzung desselben erfolgt hier durch Salzsäure unter Zusatz von Aether, wobei die Basen als Salze in die wässerige Lösung gehen, während die Phosphorwolframsäure aus der ätherischen Lösung leicht wiedergewonnen werden kann[12].

---

[1] Zeitschr. f. physiol. Chem. **34**, 119. — [2] Ann. d. Chem. **316**, 145. — [3] Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3764. — [4] Zeitschr. f. physiol. Chem. **33**, 181. — [5] Ibid. **33**, 131 u. 595. — [6] Pflüger's Archiv **83**, 367. — [7] L. V. St. **56**, 97. — [8] Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 348. — [9] Siehe dieses Jahrb. **9**, 216 (1899). — [10] Zeitschr. f. physiol. Chem. **32**, 94. — [11] 2. Zeitschr. f. Biol. **42**, 176. — [12] Zeitschr. f. physiol. Chem. **34**, 155.

Dafs im Molekül so mancher Proteïne Kohlenhydratgruppen enthalten sind, ist eine durch zahlreiche Versuche festgelegte Thatsache. Es handelt sich dabei entweder um eine Zuckerart oder um ein stickstoffhaltiges Derivat derselben. Glukosamin oder besser Chitosamin ist im verflossenen Jahre aus vielen Eiweifsarten manchmal in bedeutender Menge isolirt worden. Hier sind zu nennen: das Eiereuglobulin, das Conalbumin, das Serumalbumin [Leo Langstein [1])]. Auch die Hüllen der Eier von Sepia officinalis, welche ein Mukoïd enthalten, sowie die Grundsubstanz eines Gallertschwammes [O. v. Fürth [2])], endlich verschiedene Mucine [Fr. Müller [3])] liefern Chitosamin.

E. Sundwick weist nun darauf hin, dafs das salzsaure Chitosamin Birotation zeigt [4]), und C. Neuberg, der aus Eigelb-Albumin jenes Zuckerderivat gewann [5]), giebt mit H. Wolff eine Methode zum Nachweis desselben, welche auf der Oxydation zur Norisozuckersäure beruht [6]). Dieses Verfahren ist auch anwendbar bei Substanzen, welche aufser Chitosamin noch andere Kohlenhydrate enthalten, wie es z. B. beim Chondrosin resp. beim Paramukosin der Fall ist. Dort werden Glukuronsäure und Gulose, hier Galaktosamin neben Chitosamin erhalten. Aber die ersteren gehen bei der Oxydation in Zuckersäure, das letztere in Schleimsäure über, und alle drei Säuren können neben einander erkannt werden.

Hier sei schliefslich noch erwähnt, dafs der aus Cerebrin abspaltbare Zucker nach Fr. N. Schultz und Fr. Ditthorn Galaktose ist [7]), und dafs beide Forscher sich bemühten, Galaktosamin aus Galaktosazon zu erhalten.

Einen weiteren Nachweis von Aminozuckern versuchte O. Steudel durch Combination mit Phenylisocyanat [8]).

Aceton wird von F. Blumenthal und C. Neuberg als Oxydationsproduct von Gelatine mittelst Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz löslicher Eisensalze erhalten [9]).

Die Eiweifskörper der Schilddrüse untersuchte A. Oswald; er isolirt neben einem Thyreoglobulin ein phosphorhaltiges Proteïd [10]). Das erstere hat dieselben Wirkungen wie das aus ihm abspaltbare Jodothyrin [E. v. Cyon [11])]. Die Analysen zeigen, dafs der Jodgehalt nicht nur bei verschiedenen Thieren, sondern auch bei einer Thierart z. B. mit dem Alter wechselt.

---

[1]) Beitr. zur chem. Phys. u. Path. **1**, 83 u. 259. — [2]) Ibid. **1**, 252. — [3]) Zeitschr. f. Biol. **42**, 468. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **34**, 157. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3963. — [6]) Ibid. **34**, 3840. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **32**, 425 (Jahrbuch **10**, 233 (1900). — [8]) Ibid. **33**, 223. — [9]) D. med. Wochenschrift 1901, S. 6. — [10]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **32**, 121. — [11]) Pflüger's Archiv **83**, 199.

Jac. Wohlmut erhält 0,2 bis 0,35 Proc. Jodothyrin aus frischer Schilddrüsensubstanz mit einem Jodgehalt von 3,2 bis 3,3 Proc. Die Drüsen aber rührten von Schafen aus ungarischen Comitaten her, in denen keine Jodquellen vorkommen [1]).

Die Thymusdrüse enthält nach W. Huiskamp etwa 12 Proc. ihres Gewichts an in Wasser löslichen Eiweifskörpern, hiervon kommen 69,4 Proc. auf ein Nucleohiston und 18,7 Proc. auf ein Nucleoproteïd. Wie alle diese Körper zerfällt auch das Nucleohiston leicht — schon durch 0,8 proc. Salzsäure wird es in ein Histon, das an die Säure gebunden in Lösung bleibt, und in ein unlösliches Nucleïn zerlegt [2]). Es ist bekannt, dafs die Nucleïne dann weiter in Eiweifs und die Nucleïnsäuren zerfallen. Die letzteren sind natürlich auch direct darstellbar. P. Levene fällt zu diesem Zwecke die Eiweifskörper aus stark essigsaurer Lösung mit Pikrinsäure und scheidet aus dem Filtrat die Nucleinsäure durch Alkohol ab, event. mitgerissenes Glykogen wird durch Kupferchlorid entfernt; mit Kupfer bildet nämlich Glykogen eine lösliche, die Nucleïnsäure eine unlösliche Verbindung [3]). Die Analysen der so aus dem Pankreas, der Milz, den Spermatozoen des Kabeljaus und des Stockfisches und aus der Hefe gewonnenen Säuren zeigen unter einander und mit den von Miescher-Schmiedeberg-Herlant, Kossel und Anderen gewonnenen Producten grofse Uebereinstimmung, weniger gute weisen die Analysen der aus Tuberkelbacillen erhaltenen Säuren auf. Doch wird auch für die ersteren eine Formel nicht berechnet. Ivar Bang dagegen stellt für seine „Guanylsäure“ aus dem Pankreas die Formel $C_{44}H_{66}O_{34}N_{20}P_4$ auf und leitet aus den Spaltungsproducten (eine Pentose, Glycerin, Phosphorsäure und von stickstoffhaltigen Körpern nur Guanin) sogar eine Constitutionsformel ab [4]). Es mufs aber bemerkt werden, dafs Levene aus seiner Pankreasnucleïnsäure Guanin und viel Adenin, dagegen keine reducirend wirkende Substanz erhielt.

Im Gegensatz zu den Zellkernsubstanzen geben die Phosphoglobuline [5]) in einem gewissen Stadium ihrer Aufspaltung eine Paranucleïnsäure, die bei weiterem Zerfall die Purinkörper vermissen läfst. Solche Säuren sind aus dem Caseïn der Kuhmilch [Salkowski [6])], dem Vitellin aus dem Dotter der Hühnereier und dem Ichthulin aus Stockfisch- und Kabeljaueiern hergestellt worden [Levene und Alsberg [7])].

---

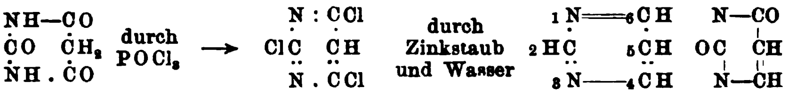
[1]) Centralbl. f. Physiol. 15, 587. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 145. — [3]) Ibid. 32, 541 und Am. Soc. 23, 486. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 411. — [5]) Cohnheim, Chemie der Eiweifskörper, S. 171. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 245; vergl. dieses Jahrbuch 10, 233 (1900). — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 543 und 32, 281.

Für die Avivitellinsäure (I) und die Ichthulinsäure (II) ergaben sich folgende Resultate:

		C	H	N	S	P
I.	Proc.	32,3	5,58	13,13	0,326	9,88
II.	„	32,56	6,0	14,03	0,146	10,34

Demnach differirt nur der Schwefel wesentlich und „der Unterschied ist wahrscheinlich dem Proteïdtheil des Moleküls zuzuschreiben“.

Wie erwähnt, liefern die Nucleïnsäuren bei der Spaltung Purinbasen, daneben aber auch Pyrimidinderivate (z. B. Thymin). Pyrimidin selbst wurde von Gabriel hergestellt[1]):



Barbitursäure — Pyrimidin — 2,6-Dioxypyrimidin

Das 2,6-Dioxypyrimidin wird als Uracil bezeichnet, von ihm leiten sich das 4-Methyl- und das 5-Methyluracil ab. Alle diese Körper sind nun synthetisch hergestellt worden [E. Fischer und G. Röder [2])], und es zeigte sich, dafs das Thymin[3]) 5-Methyluracil ist, wie es Steudel bereits höchst wahrscheinlich gemacht hatte. Nun war von Ascoli aus Hefenucleïnsäure eine dem Thymin sehr ähnliche Verbindung von Neuem untersucht worden, nachdem sie zuerst von Kossel und Neumann erhalten war. Er sprach sie als Uracil an, was jetzt durch die Synthese bestätigt wurde.

Im Organismus des Hundes wird nach Versuchen Steudel's das Thymin gespalten, das isomere 4-Methyluracil nicht[4]). Eine Vermehrung der Purinkörper nach Eingabe von Thymin konnte nicht festgestellt werden, auch Allantoïn, was nach den Erfahrungen Minkowski's[5]) erwartet werden konnte, wurde nicht gefunden. Aminopyrimidine wirken giftig wie Aminopurine.

Den Kopf der Spermatozoën der Fische füllt nach Miescher-Schmiedeberg ein Nucleoproteïd fast vollkommen aus, welches in ein Nucleïn und in ein „Protamin“ zerfällt[6]). Die Untersuchungen von Kossel und seinen Schülern ergaben bisher, dafs verschiedene Fische zwar ähnliche, aber in der Zusammensetzung sich bestimmt unterscheidende Protamine enthalten. Während Kurajeff nun zu den bekannten Protaminen im Accipenserin und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3666. — [2]) Ibid. 34, 3751, 4129. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 10, 231 (1900). — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 285. — [5]) Siehe dieses Jahrb. 8, 249; vergl. auch Schmiedeberg, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2550. — [6]) Siehe dieses Jahrb. 6, 215.

im Silurin (aus dem Spermatozoën des Accipenser stellatus, einer Störart resp. aus denen des Wels) zwei neue fügt[1]), macht R. Ehrström es wahrscheinlich, dafs die Testikel im unreifen Zustande Histone enthalten. Bei einigen Fischarten gehen die letzteren während des Reifwerdens in Protamine über, bei anderen tritt ein solcher Procefs nicht ein. Es enthalten nämlich auch die reifen Hoden eines in Finnland allgemein vorkommenden Fisches (Lota vulgaris) ein Histon, aber kein Protamin[2]).

Es sei noch erwähnt, dafs der Blüthenstaub der Pflanzen aufser in seinem Lecithingehalt keine Aehnlichkeit mit dem thierischen Samen aufweist[3]) (A. Stift).

Kohlenhydrate.

Der Zusammenhang von Stärke und Cellulose kann nach einem Befund von Zd. H. Skraup und J. König nicht darin bestehen, dafs erstere etwa durch Polymerisation in letztere übergeht[4]). Cellulose liefert nämlich unter dem Einflufs von concentrirter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid eine Biose, Cellobiose genannt[5]), welche verschieden von Maltose ist, bei der Hydrolyse aber auch nur d-Glukose liefert. Hiernach sind Cellulose und Stärke ganz verschiedene Stoffe; als Endproduct der Hydratation kommt allerdings auch für die Cellulose nur Glukose in Betracht. Dem gegenüber kommen Cross und Bevan, sowie H. Fenton und M. Gostling zu dem Schlufs, dafs Cellulose einen Atomcomplex enthalten müsse, welcher dem der d-Fructose ähnlich ist. Es geben nämlich alle Formen der Cellulose unter der Einwirkung von Bromwasserstoff Brommethylfurfurol, einen Körper, dessen Entstehen bei ähnlicher Behandlung für Ketohexosen charakteristisch ist[6]).

Die Bildung von Glykogen ist bei Thieren sistirt, welche längere Zeit hindurch asphyxirt waren, wie J. Seegen findet, dementsprechend ist aus den Lebern von Menschen, die durch Kohlenoxyd erstickt waren, das Glykogen geschwunden[7]).

Das in den Muskeln enthaltene — es besitzt kein Constitutionswasser — ist nach J. Nerking nur theilweise direct durch Wasser extrahirbar, der Rest kann erst nach Behandlung mit Lauge erhalten werden. Es wird nun angenommen, dafs dieser — die kleinere Menge — in Form einer Eiweifsverbindung zugegen ist[8]). Uebrigens wird Glykogen nicht nur durch eine ca. 2 proc. Salzsäure bei drei- bis fünfstündigem Sieden so gut wie vollständig

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 197. — [2]) Ibid. 32, 350. — [3]) Oesterr. Ztg. f. Zuckerind. u. Landw. 30, 43; Chem. Centralbl. 1901, I, S. 904. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1115. — [5]) Monatsh. f. Chem. 22, 1011. — [6]) Proceedings of the Chem. Society 17, 22. — [7]) Centralbl. f. Physiol. 15, 65. — [8]) Pflüger's Arch. 85, 313, 320.

hydrolysirt, auch 0,1 proc. Milchsäure vermag dies beim Kochen, so dafs die Resultate aller Glykogenbestimmungen in Organen, welche Milchsäure enthalten, mit Vorsicht aufzunehmen sind [1]). Sollte mit der Zunahme der Milchsäure im Blute, welche Saiki und Wakayama nach Kohlenoxydvergiftung fanden [2]), die von Seegen erwähnte Nichtbildung von Glykogen vielleicht im Zusammenhange stehen?

Einen schwankenden Glykogengehalt zeigten die Eier von Rana temporaria [H. Kolb [3])], einen aufserordentlich hohen die Ascariden — nach E. Weinland 15 bis 47 Proc. der Trockensubstanz [4]). Beim Hungern zersetzen diese Thiere ihr Glykogen unter Bildung von Kohlendioxyd und Valeriansäure, ein Procefs, der den Gährungsvorgängen an die Seite gestellt wird [5]).

Was die Materialien anbelangt, welche zur Glykogenbildung verwendet werden können, so beharrt E. Schöndorff dabei, dafs die Entstehung aus Eiweifs nicht einwandsfrei bewiesen sei [6]).

F. Blumenthal und J. Wohlgemuth finden aber, dafs Leimfütterung bei Fröschen zwar keinen Glykogenansatz bewirke, dafs sich aber ein solcher nach Fütterung mit Ovalbumin einstellte [7]). Danach würden also die im letzteren enthaltenen Kohlenhydratgruppen für die Bildung von Glykogen verwendbar sein — im Organismus des Frosches. Bei Hunden, so schliefst E. Bendix aus seinen Versuchen, tritt nach Verfütterung von Caseïn und Leim sowohl wie nach Eingabe von Ovalbumin Bildung von Glykogen ein, ja aus Caseïn soll sich mehr bilden wie aus letzterem [8]).

l-Arabinose bewirkt bei Kaninchen eine starke Glykogenanhäufung, nicht etwa die Bildung von Pentosanen [E. Salkowski [9])]. Sie wirkt also Zucker sparend und kann nach M. Cremer [10]) als ein Pseudo-Glykogenbildner bezeichnet werden, sie wird auch leicht verbrannt, leichter als d- oder r-Arabinose, nach deren Eingabe denn auch eine Glykogenbildung von C. Neuberg und J. Wohlgemuth nicht beobachtet wurde [11]). Auch ein Xylan wurde theilweise verwerthet [Slowtzoff [12])]. d-Glukonsäure aber, aus der in vitro so leicht durch Oxydation d-Arabinose entsteht, wird nach Versuchen von P. Mayer im Organismus des Kaninchens total verbrannt, wenn sie per os gegeben wird, nach subcutaner Injection enthält der Harn d-Zuckersäure. Danach scheinen die im

---

[1]) Pflüger's Arch. **88**, 1. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **34**, 96. — [3]) Chem. Centralbl. 1901/2, S. 1233. — [4]) Zeitschr. f. Biol. **41**, 69. — [5]) Ibid. **42**, 55. — [6]) Pflüger's Arch. **88**, 339; vergl. dieses Jahrb. **10**, 234. — [7]) Berl. klin. Wochenschr. **38**, 391; Chem. Centralbl. 1901/2, S. 315. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **32**, 479; Arch. f. Anat. u. Physiol.; Physiol. Abthl. Suppl. 1900, S. 309. — [9]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **32**, 393. — [10]) Zeitschr. f. Biol. **42**, 441. — [11]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1745. — [12]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **34**, 181.

Thierkörper resp. im Harn aufgefundenen Pentosen nicht aus d-Glukose zu entstehen [1]).

Die sogenannte intramolekulare Athmung von Pflanzensamen, welche in sauerstofffreiem Wasser liegen, vollzieht sich nach E. Godlewski und F. Polzeniusz auf Kosten ihrer Kohlenhydrate. Das Mengenverhältnifs der hierbei auftretenden Kohlensäure zum gleichfalls entstehenden Alkohol entspricht dem bei der alkoholischen Gährung [2]). Zu diesen Kohlenhydraten gehören die Pentosane jedenfalls nicht; sie gehören nach Tollens und Schöne auch nicht zu den Reservestoffen, welche beim Keimen verschwinden [3]).

Ueber die Farbenreactionen von Zuckern mit weniger als sechs Kohlenstoffatomen berichtet C. Neuberg. Das Eintreten der Seliwanoff'schen Resorcinprobe spricht stets für die Ketonnatur, die positiv ausfallende Orcinprobe nach Tollens stets für Pentosen. Auf einer intermediären Bildung von Furfurol können weder die soeben genannten noch die α-Naphtolprobe von Molisch oder die Phloroglucinprobe von Tollens beruhen [4]).

Fette.

Es ist häufig sehr schwierig, Organe völlig vom Fett zu befreien. Die Erklärung dieser Thatsache liegt nach J. Nerking in dem Bestehen einer Fetteiweifsverbindung. Wird diese etwa durch Verdauung des Eiweifses aufgehoben, so führt die Extraction mit Aether zur totalen Entfettung. Es lieferte z. B. frisches Pferdeblutserum 0,18 bis 0,2 Proc., verdautes 0,25 Proc. Fett. Fetteiweifsverbindungen werden noch angenommen im Paraglobulin, im Kleber, in der Stromasubstanz des Muskels, im Submaxillarismucin [5]).

Vielleicht sind die ganz erheblichen Differenzen in den folgenden Angaben über den Fettgehalt des normalen menschlichen Blutes auf die Methoden zurückzuführen. M. Engelhardt [6]) giebt als Mittel seiner Bestimmungen 0,194 Proc. an, M. Bönninger [7]) findet 0,75 bis 0,85 Proc.

Ueber die Art, wie Fette resorbirt werden, ob nicht oder theilweise gespalten [L. Hofbauer und Exner [8])] oder gespalten [E. Pflüger [9])], sind die Meinungen noch immer getheilt. Doch sei erwähnt, dafs J. Munk und H. Friedenthal nach Abbindung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 492. — [2]) Anz. d. Acad. d. Wiss. in Krakau; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 595. — [3]) Journ. f. Landw. 48, 349. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 564. — [5]) Pflüger's Arch. 85, 330. — [6]) D. Arch. f. klin. Med. 70, 182; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 490. — [7]) Zeitschr. f. klin. Med. 42, 65; Chem. Centralbl. 1901, I, S. 583. — [8]) Pflüger's Arch. 84, 619, 628. — [9]) Ibid. 85, 88, 299, 431.

des ductus thoracicus eine beträchtliche Zunahme des Fettgehaltes des Blutes beobachten konnten, hier mufsten also beträchtliche Mengen Fett die Wandungen der Capillarwände durchdrungen haben [1]). Aus einer Fettverarmung resultirt nach E. Voit [2]) die prämortale Steigerung der Stickstoffausscheidung, diese bedingt Ernährungsstörungen lebenswichtiger Organe; es bedarf nicht des Absterbens ganzer Zellmassen des Körpers [F. N. Schulz [3])].

Ueber einige Ester des Cholesterins und Phytosterins berichten H. Börner und K. Winter [4]). E. Ritter [5]) giebt eine neue Methode zur Abscheidung von Cholesterin aus Fetten.

Aus den Untersuchungen von N. Zuntz und denen seiner Schüler geht hervor, dafs die drei wichtigsten Klassen organischer Nährstoffe Eiweifs — Kohlenhydrate — Fette sich auch bei der Muskelarbeit annähernd im Verhältnifs ihrer Verbrennungswärmen gegenseitig vertreten können. Der Körper leistet Arbeit mit dem Material, welches ihm gerade zur Verfügung steht [6]). — R. O. Neumann [7]) und R. Rosemann [8]) kommen darin überein, dafs der Alkohol ein Eiweifssparer sei.

Blut und Galle.

Menschenblut von dem eines Thieres unterscheiden zu können, ist nach den Befunden von Uhlenhut einerseits [9]), von Wassermann und Schütze [10]) andererseits nunmehr auf biologischem Wege möglich. Auf Versuchen Bordet's fufsend fanden sie, dafs das Serum eines Kaninchens, dem defibrinirtes Blut eines Thieres in die Bauchhöhle eingespritzt worden war, die Blutlösung derjenigen und nur derjenigen Thierart zu fällen im Stande ist, mit deren Blut es in obiger Weise vorbehandelt war. Es ist auf diesem Wege gelungen, auf einem Brette eingetrocknetes und erst nach vier Wochen in 0,6 proc. Kochsalzlösung aufgenommenes Blut vom Menschen von demjenigen des Pferdes und Rindes, nicht von dem des Affen, sofort und sicher zu unterscheiden [11]). Dieser für forensische Fälle gewifs wichtig werdende Nachweis ist ein Procefs, welcher der chemischen Erklärung einstweilen entbehrt. Er erinnert an die Bildung der Antikörper, wie denn z. B. das Ricin mit Antiricin eine unlösliche Verbindung giebt [12]), und ist vielleicht den Umsetzungen von Nucleohiston-Natrium mit Histonchlorid zu

[1]) Centralbl. f. Physiol. 15, 297; vergl. auch Arch. f. Anat. u. Physiol. Physiol. Abthl. 1901, S. 222. — [2]) Zeitschr. f. Biol. 41, 502, 550. — [3]) Ibid. 41, 368; vergl. auch Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 268. — [4]) Zeitschr. f. Nahrg.- u. Genufsm. 4, 865. — [5]) Chem.-Ztg. 25, 872. — [6]) Pflüger's Arch. 83, 441, 571. — [7]) Arch. f. Hyg. 41, 85. — [8]) Pflüger's Arch. 86, 308—503. — [9]) Deutsche med. Wochenschr. 1901, Nr. 6. — [10]) Berl. klin. Wochenschr. 1901, S. 187. — [11]) Vergl. auch Dieudonné, Münch. med. Wochenschr. 48, Nr. 14, sowie J. Honl, Wien. klin. Rundschau 1901, Nr. 27. — [12]) Beiträge z. chem. Phys. u. Path. 1, 51.

Natriumchlorid und Histon-Nucleohiston an die Seite zu setzen, welche Huiskamp beschreibt [1]).

Uebrigens ist ganz allgemein festgestellt, dafs das Serum eines Thieres die Lösung irgend eines bestimmten und nur dieses einen Proteïns zu fällen im Stande ist, sobald das Thier mit dem betreffenden Eiweifsstoff vorbehandelt worden war, woraus sich eine Menge von praktischen Verwerthungen ergeben.

Der Gehalt des Hühnerblutes an d-Glukose beträgt ca. 0,2 Proc. [Saito und Katsuyama [2])], ist also erheblich höher als im Menschenblute. Im letzteren wollen Pavy und Siau ein Kohlenhydrat nachgewiesen haben, dessen Osazon bei 157 bis 158° schmilzt — es könnte sich demnach um Isomaltose handeln [3]). P. Mayer findet Glukuronsäure in gepaarter Form als normalen Bestandtheil des Rinderblutes [4]).

Nach Nencki-Zaleski-Horodynski [5]) enthalten 100 ccm arterielles Hundeblut im Mittel 0,35 mg Ammoniak (als carbaminsaures Salz), 100 ccm Pfortaderblut im Mittel 1,45 mg Ammoniak.

Das arterielle Blut von Kaninchen, die mit Kohlenoxyd vergiftet sind, enthält weniger Kohlendioxyd (0,05 bis 0,12 Vol.) als normales Blut [6]) (0,26 bis 0,30 Vol.) (Saiki und Wakayama), dagegen vier- bis fünfmal so viel Paramilchsäure [7]) (Saito und Katsuyama).

H. U. Kobert giebt eine Zusammenstellung über die Krystallisation des Blutfarbstoffs und seiner Derivate [8]).

G. Gärtner beschreibt ein neues Instrument zur Bestimmung des Hämoglobingehaltes im Blute [9]). Kostin und Zuntz zeigen, wie mit Hülfe einer aufs Hundert- bis Zweihundertfache verdünnten Blutlösung noch $^1/_{40000}$ Volumen Kohlenoxyd in der Luft nachweisbar wird [10]), und Tollens macht darauf aufmerksam, dafs das Absorptionsspectrum des Hämoglobins durch Zusatz weniger Tropfen Formalin schärfer und dunkler hervortritt [11]).

Die Dissociation des Oxyhämoglobins in Hämoglobin und Sauerstoff läfst sich für jeden Sauerstoffdruck berechnen, nachdem es v. Hüfner gelungen ist, die hierfür nöthigen Daten experimentell festzustellen [12]). Bei normalem Druck sind mehr als 5 Proc., auf 5000 m hohen Bergen ca. 15 Proc. zerfallen. Die Ursache des Sauerstoffmangels beim Aufenthalte in solchen Höhen liegt demnach nicht in der Dissociation des Oxyhämoglobins.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 162. — [2]) Ibid. 32, 231. — [3]) Journ. of Physiology 26, 282. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 518. — [5]) Ibid. 33, 193. — [6]) Ibid. 34, 96. — [7]) Ibid. 32, 214. — [8]) Das Wirbelthierblut in mikrokrystallinischer Hinsicht. Stuttgart 1901, Verlag von F. Enke. — [9]) Monatsh. f. Chem. 22, 745. — [10]) Pflüger's Arch. 83, 572. — [11]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1426. — [12]) Physiol. Abthl. d. Archivs f. Anat. u. Physiol. 1901, Spl. 187.

Aus früheren Versuchen Preyer's, Hoppe-Seyler's und Kobert's ging hervor, dafs der Blutfarbstoff mit Blausäure unter gewissen Umständen reagiren müsse. Es gelang R. v. Zeynek, nunmehr ein Cyanhämoglobin darzustellen. Dasselbe wird aus einem Krystallbrei von Methämoglobin durch $^1/_2$proc. wässerige Blausäurelösung sehr leicht, aus Oxyhämoglobin viel schwerer, aus Hämoglobin nicht gebildet. Letzteres giebt aber mit Cyan selbst das neue Derivat. Kohlenoxyd- und Stickoxydhämoglobin erwiesen sich für eine Ueberführung in die Cyanverbindung als ungeeignet. Diese krystallisirt in Prismen oder Rhomben, ist leicht in Wasser löslich, zeigt einen charakteristischen Absorptionsstreifen im Grün, der durch Alkalizusatz nicht geändert wird. Der Gehalt an CN beträgt 0,158 Proc.: das Molekül Hämoglobin hat nur ein Molekül Blausäure aufgenommen [1]). Von einer Zerstörung des ersteren wurde also nichts bemerkt. Dagegen verwandelt ein anderes Gift, das Phenylhydrazin, nach L. Lewin das Hämoglobin in einen grünen Farbstoff [2]). Von einer anderen eigenthümlichen Veränderung des Blutfarbstoffs berichtet van Klaveren [3]). Er will unter dem Einflufs verdünnten alkoholischen Kalis bei 60° die Abspaltung eines eisenhaltigen Bestandtheils beobachtet haben. Hier müfste also das Hämatin verändert sein, denn dieses führt das Eisen. Bei der grofsen Widerstandsfähigkeit dieses Körpers gerade gegen Alkalien erscheint das aber nicht recht wahrscheinlich. Dagegen wird bekanntlich das Hämin durch Eisessig und Bromwasserstoff gespalten und liefert dabei unter völligem Verlust des Eisens das Hämatoporphyrin [4]), $C_{16}H_{18}O_3N_2$. Andererseits war es Schunck und Marchlewski gelungen, die Farbstoffe des Chlorophylls — das übrigens durch Radiumstrahlen zerstört wird [Giesel [5])] — bis zu einem wohlcharakterisirten Product, dem Phylloporphyrin, $C_{32}H_{34}O_2N_4$, abzubauen. Das Spectrum des letzteren deckt sich mit dem des Hämatoporphyrins fast vollständig [6]). Beide Farbstoffe müssen demzufolge chemisch ähnlich gebaut sein, und Nencki hat des Oefteren versucht, die Ueberführung des an Sauerstoff reicheren Hämatoporphyrins in Phylloporphyrin zu verwirklichen, um so die chemische Verwandtschaft der beiden für das Leben wichtigen Farbstoffe, Oxyhämoglobin und Chlorophyll, darzuthun.

Mit J. Zaleski gelang ihm nun die Reduction des Acethämins zunächst zum Mesoporphyrin, $C_{16}H_{18}O_2N_2$ [7]), und endlich wurde bei Verwendung von Jodwasserstoff und Jodphosphonium

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 426. — [2]) Zeitschr. f. Biol. 42, 107. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 293. — [4]) Siehe dieses Jahrb. 1894, S. 281. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3569. — [6]) Ann. d. Chem. 290, 311. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 997.

ein sehr veränderliches Oel erhalten, dem die Formel $C_8H_{18}N$ zukommt und dem wegen seiner Eigenschaften, die es unzweifelhaft als ein Pyrrolderivat erkennen lassen, der Name Hämopyrrol ertheilt wird. Dasselbe Product ergab aber auch die Reduction des Phyllocyanins[1]), einer Muttersubstanz des Phylloporphyrins, welche Nencki mit Marchlewski zusammen durchführte. Der Versuch hat also die Anschauungen Nencki's bestätigt. Doch wird es noch vieler Arbeit bedürfen, bis eine Constitutionsformel den Bau dieser Farbstoffe in allen Details wiedergiebt. Dafs das Hämatin ein Pyrrolabkömmling ist, geht auch aus den Erwägungen W. Küster's hervor, welche einer zusammenfassenden Arbeit über die in diesem Jahrbuche öfters erwähnten Hämatinsäuren und über ihre Ueberführung in Maleïnsäurederivate[2]) vorangestellt werden. — Das Blut der Cephalopoden enthält bekanntlich Kupfer, hier ist es das Hämocyanin, welches den chemisch gebundenen Sauerstoff überträgt. Diesen blauen Körper, welcher nicht nur durch Reductionsmittel, sondern auch durch Stickstoff- und Kohlendioxyd entfärbt wird, krystallinisch zu gewinnen, ist M. Henze gelungen[3]). Er enthält 53,66 Proc. C, 7,33 Proc. H, 16,09 Proc. N, 0,86 Proc. S und 0,38 Proc. Cu, und wird als eine Verbindung nach Art eines Kupferalbuminats aufgefafst, da er durch Salzsäure leicht zersetzt wird. 1 g Hämocyanin kann ca. 0,4 ccm Sauerstoff binden.

Im Organismus erleidet dieser Farbstoff Zersetzung, wenigstens finden sich nach W. Henze in blutfreien Lebern von Octopus und Eledone beträchtliche Mengen von Kupfer[4]), während die Leber der Säuger bekanntlich Eisen enthält. Hier werden ja aus zersetztem Hämatin u. a. die Gallenfarbstoffe gebildet. Von diesen ist nur das Bilirubin krystallisirt erhalten worden. Orndorff und Teeple unterwerfen Präparate, welche entweder aus der Lösung in Chloroform durch Alkohol gefällt oder nach W. Küster aus Dimethylanilin krystallisirt erhalten worden waren, der Analyse und finden einen Stickstoffgehalt (9,21 Proc.), der ihnen mit der bisher angenommenen Formel $C_{16}H_{18}O_3N_2$ (N = 9,8 Proc.) nicht vereinbar erscheint[5]).

L. v. Zumbusch schliefst aus seinen Resultaten, dafs das aus menschlichen Gallensteinen isolirte Bilifuscin dem Bilirubin chemisch nicht verwandt sein könne[6]).

Ueber die Galle der Eisbären hat O. Hammersten eine Untersuchung veröffentlicht; von bekannten Stoffen findet er Bilirubin, Urobilin und Taurocholsäure[7]).

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1687. — [2]) Ann. d. Chem. 315, 174. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 371. — [4]) Ibid. 33, 417. — [5]) Amer. chem. Journ. 26, 86. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 446. — [7]) Ibid. 32, 485.

Milch.

Jede Thierart hat ihre specifische Milch, namentlich besondere Eiweifsarten. Es fällt nämlich nach A. Schütz das Serum der mit Kuhmilch vorbehandelten Kaninchen nur die Eiweifskörper der Kuhmilch aus, nicht die der Frauen- und Ziegenmilch. Erhitzte Milch verliert die Eigenschaft, durch ihr specifisches Lactoserum gefällt zu werden[1]). In der That geht durch das Erhitzen der Milch über 80° eine Veränderung vor sich, welche nach dem Befund Conradis das Caseïn betrifft, insofern als die Coagulation nach Zusatz von 0,2 bis 0,6 Proc. Chlorcalcium bei niedrigerer Temperatur eintritt als in normaler Milch[2]). Andererseits beobachtet M. Siegfeld, dafs nicht erhitzte Milch auf Zusatz von ein bis zwei Tropfen verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung und zwei bis drei Tropfen 2proc. Lösung von p-Phenylendiaminchlorhydrat momentan eine Graublaufärbung giebt, die nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Minuten in ein tiefes Indigoblau übergegangen ist, während erhitzte Milch rein weifs bleibt oder erst nach einigen Stunden blau wird[3]). Hiernach könnte man an ein Enzym denken, welches durch das Erhitzen zerstört wird. Doch könnte auch lediglich die feinste Vertheilung, durch welche allein das Caseïn der rohen Milch auf Wasserstoffsuperoxyd wirksam wird, aufgehoben werden.

Ueber die Eiweifskörper der Kuhmilch hat G. Simon eingehende Untersuchungen angestellt[4]). Diese wie auch eine Arbeit von F. Rieger[5]) betreffen unter Anderem die Ausfällung der gesammten Proteïnkörper und die Abtrennung des Caseïns.

Anton Scheibe giebt eine Methode zur polarimetrischen Bestimmung des Milchzuckers[6]). Als unschädliche Conservirungsmittel für Milch werden Formaldehyd [Tunnicliffe und Rosenheim[7])] sowie Wasserstoffsuperoxyd [Jablin-Gonnet[8])] empfohlen.

Ein jodhaltiges Fett wird von der Milchdrüse nicht nur aus verfütterten jodirten Fetten, sondern auch aus jodirten Eiweifskörpern gebildet [F. Jantzen[9])].

Harn.

„Der Gehalt des menschlichen Urins an stickstoffhaltigen Körpern“ lautet der Titel einer kleinen Schrift von

---

[1]) Zeitschr. f. Hyg. 36, 5. — [2]) Münch. med. Wochenschr. 48, 75; Chem. Centralbl. 1901, I, S. 843. — [3]) Milch-Ztg. 30, 723; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 1323. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 466. — [5]) Ibid. 34, 113. — [6]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 40, 1. — [7]) Centralbl. f. Physiol. 15, 33. — [8]) Ann. Chim. analyt. appl. 6, 129; Chem. Centralbl. 1901, I, S. 1173. — [9]) Centralbl. f. Physiol. 15, 505.

W. Camerer, in der langjährige Erfahrungen und viele Analysen verwerthet worden sind [1]). Die erste Tabelle des Büchleins sei hier angeführt; sie giebt uns eine Uebersicht über die Vertheilung des Stickstoffs in Procenten des Gesammtstickstoffs und zugleich die Mengen Stickstoff, welche in Form der angeführten Stoffe in einer Woche von einem gesunden Erwachsenen in Deutschland ausgeschieden werden, da der Mittelwerth der Gesammtausscheidung an Stickstoff in der angegebenen Periode 100 g beträgt:

I.	II.		III.		IV.	V.	VI.	VII.
Ges. N	Harnstoffgruppe N des		Purinkörper N der		Kreatinin	Hippursäure	Uroprotsäure [2])	Rest
	Harnstoffs	Ammoniaks	Harnsäure	Purinbasen				
100	83	5	1,6	0,2	2	0,5	3	4,7
	88		1,8					

C. Jackson findet nach einer strapaziösen Bergtour eine Abnahme des Harnstoffstickstoffs im Verhältnifs zu dem in anderen Verbindungen ausgeschiedenen [3]).

Von den zahlreichen Methoden zur Bestimmung des Harnstoffs empfiehlt H. Pollack das Schöndorff'sche Verfahren [4]). M. Braunstein modificirt die Mörner-Sjöquist'sche Methode [5]), O. Folin giebt eine neue, welche auf einer Zersetzung des Harnstoffs in bei 160° siedender Magnesiumchloridlösung beruht. Die Fällung mit Phosphorwolframsäure führt nach ihm zu Ungenauigkeiten [6]). J. G. de Long zeigt, dafs Ammoniak, Kreatinin und Harnsäure die Liebig'sche Harnstoffbestimmung beeinflussen [7]).

Zur Bestimmung von Ammoniak in thierischen Geweben eignet sich nach M. Nencki und J. Zaleski das Erwärmen mit Magnesia im Vacuum [8]). Auf ähnlichem Princip beruht auch Folin's einfache Methode der Ammoniakaustreibung [9]). Derselbe berichtet auch über seine Erfahrungen bei der quantitativen Abscheidung der Harnsäure [10]). Die Tunnicliffe-Rosenheim'sche Methode der Harnsäurebestimmung wird mit gutem Resultat von H. Kionka geprüft [11]). Das Verfahren von Causse (Einwirkung von Jodsäure) erfährt durch H. Bouillet eine Modificirung [12]).

Das Material für die Harnsäurebildung im menschlichen

[1]) Tübingen 1901, Verlag von F. Pietzker. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 7, 220. — [3]) Atti R. Accad. dei lincei Roma [5] 10, 186; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 1272. — [4]) Pflüger's Arch. 83, 232. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 381. — [6]) Ibid. 32, 504. — [7]) Amer. Soc. Chem. 23, 632. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 194. — [9]) Ibid. 32, 515. — [10]) Ibid. 32, 552. — [11]) Centralbl. f. Physiol. 15, 87. — [12]) Bulletin de la soc. chim. de Paris [3] 25, 251.

Organismus stammt einmal direct aus der Nahrung — besteht diese nur aus vegetativem Eiweifs, so soll nach Joh. Müller die Menge der ausgeschiedenen Harnsäure sinken [1]) —, andererseits wird es von zerfallenden Bestandtheilen des Körpers geliefert [Burian und Schur [2])]. Ein Zusammenhang zwischen Leukocyten und Harnsäureausscheidung ist nach V. v. Sivén nicht erkennbar [3]).

Ueber den Ort der Harnsäurebildung herrscht, was die Säuger betrifft, noch Unklarheit, bei Vögeln ist die Leber die Stätte der Entstehung. Das beweisen aufs Neue S. Lang, Kath. Kowalewski und S. Salaskin. Ersterer indirect: der Purinstickstoff entschwand aus dem Harn entleberter Gänse bis auf 3,5 Proc. des Gesammtstickstoffs [4]). Letztere direct: die überlebende Leber getödteter Gänse bildete Harnsäure, wenn sie mit defibrinirtem Gänseblut durchströmt wurde [5]). Auch wird dargethan, aus welchen Componenten sich Harnsäure bilden kann. Wurde mit Ammoniumlactat oder mit Arginin versetztes Blut zur Durchleitung verwendet, so betrug die Harnsäurezunahme im Blut 121,3 bis 308 Proc. der ursprünglichen Menge. Entsprechend finden sich abnorme Mengen von Milchsäure und Ammoniak im Harn entleberter Gänse. Und wird im Körper Ammoniak anderweitig gebraucht, z. B. dadurch, dafs Vögel mit Säure vergiftet werden, so bewirkt das sofort eine Abnahme des Harnsäuregehaltes im Harne, die nach T. H. Milroy bei Eingabe von 4 bis 5 g Salzsäure auf ein Kilo Gewicht in 0,8 proc. Lösung $^{9}/_{10}$ der normalen Menge betrug [6]).

Die merkwürdige Thatsache, dafs im Organismus des Hundes Harnsäure im stärkeren Mafse zersetzt wird als in dem anderer Thiere, bestätigte R. E. Swain durch die Beobachtung, dafs auch verfütterte Harnsäure im Harn als Allantoïn erschien [7]). Doch besitzt auch der menschliche Organismus das Vermögen, Harnsäure zu oxydiren, und vielleicht ist die Oxalsäure ein Product dieser Thätigkeit. Der normale Harn enthält nach N. Stradomski 0,015 g von letzterer in 24 Stunden, bei ausschliefslicher Kohlenhydratnahrung soll eine Herabminderung eintreten [8]).

Die Purinbasen erfahren nach M. Krüger und J. Schmidt eine Vermehrung nach Eingabe von Theobromin und Caffeïn, beide erleiden eine Entmethylirung, die sich im Organismus des Hundes anders als in dem des Kaninchens gestaltet [9]). Beim Menschen wurden nun von 100 g Theobromin 16,3 g als 7-Methyl-, 8,5 g als 3-Methylxanthin wieder gefunden. Das ist insofern be-

---

[1]) Centralbl. f. Physiol. 14, 641. — [2]) Pflüger's Arch. 87, 239. — [3]) Skand. Arch. f. Physiol. 11, 123; Centralbl. f. Physiol. 15, 20. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 320. — [5]) Ibid. 33, 210. — [6]) Journ. of Physiology 27, XII. — [7]) Amer. Journ. of Physiol. 6, 38; Centralbl. f. Physiol. 15, 447. — [8]) Centralbl. f. Physiol. 15, 21. — [9]) Siehe dieses Jahrb. 9, 224.

merkenswerth, als das letztere bisher im menschlichen Harne nicht aufgefunden wurde [1]).

Dieselben Forscher geben ein Verfahren zur indirecten Bestimmung des Stickstoffs, der als Aminosäure im Harn vorhanden ist. Dieser befindet sich nicht in der Phosphorwolframsäurefällung — bei deren Handhabung grofse Vorsicht anempfohlen wird —, und im Gegensatz zum Harnstoffstickstoff wird der der Aminosäuren beim Erhitzen mit 50proc. Schwefelsäure auf 160 bis 180° nicht in Ammoniak übergeführt [2]). Zur Gruppe der bisher noch nicht isolirten normalen Bestandtheile gehört vielleicht ein Körper, der mit p-Dimethylaminobenzaldehyd combinirt einen Farbstoff giebt — eine von Ehrlich entdeckte Reaction. Das farbige Reactionsproduct wurde von Clemens [3]) und namentlich von Pröscher untersucht, dem es gelang, aus 100 Liter Harn ca. 1 g herzustellen [4]).

Während sich für klinische Zwecke die von Nägeli empfohlene Titration gegen $^1/_{10}$ N-Lauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator als ausreichend erweist, um über die Acidität eines Harns Auskunft zu geben [E. Meyer [5])], wurde für genauere Bestimmungen bisher die Freund-Lieblein'sche Methode angewendet. R. Arnstein zeigt aber, dafs auch dieser Mängel anhaften, ohne etwas Besseres an die Stelle setzen zu können [6]). Da ist es nun um so erfreulicher, dafs eine exacte Aciditätsbestimmung mit Hülfe einer physikalisch-chemischen Methode möglich ist. Wie von vornherein angenommen werden mufste, fand L. v. Rhorer die Menge der actuellen Wasserstoffionen im normalen Harn sehr gering: 1 Liter enthält nur 0,003 mg $H^{\cdot}$ Der Harn entspricht danach einer Säure, welche in $^1/_{30}$ N-Lösung nur zu $^1/_{100}$ Proc. dissociirt ist [7]).

Die Menge der sogenannten Aetherschwefelsäure, sowie die des Harnindicans sind bekanntlich ein Mafsstab für die Gröfse der Eiweifszersetzung durch Fäulnifs im Darme. Bei Gallenabschlufs vom Darm constatirt Arth. Böhm eine Vermehrung [8]), nach Eingabe von Urotropin [9]) beobachtet Loebisch eine Verminderung [10]). Eine vorübergehende Vergiftung durch Kohlenoxyd, Amylnitrit oder Diamine wirkt hemmend auf die Paarung des Phenols mit Schwefelsäure [Katsuyama [11])]. Der Ort, wo diese

---

[1]) Arch. f. exper. Path. **45**, 259; Zeitschr. f. physiol. Chem. **32**, 104; Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3665. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **31**, 556. — [3]) Chem. Centralbl. 1901, II, S. 1320. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **31**, 520; vergl. auch Fr. Müller, Zeitschr. f. Biol. **42**, 561. — [5]) Arch. f. klin. Med. **70**, 443. Sep. v. Verf. — [6]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **34**, 1. — [7]) Pflüger's Arch. **86**, 586. — [8]) Arch. f. klin. Med. **71**, 73. — [9]) Siehe dieses Jahrb. **5**, 248 (1895). — [10]) Wien. med. Presse; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 705. — [11]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **34**, 83.

stattfindet, dürfte beim Hunde die Leber sein [G. Embden und K. Gläſsner[1])].

Jac. Bouma bestimmt das Harnindican durch Paarung mit Isatin; hiernach stellt sich die Menge des erhaltenen Indigoroths auf das Doppelte von dem im Harn befindlichen Indican[2]).

Zu den normalen Bestandtheilen des Harns gehört auch die Glukuronsäure[3]), sie erscheint an Phenol- und Indolderivate gebunden. Alle die Alkohole und Ketone, nach deren Eingabe gepaarte Glukuronsäuren im Harne auftreten, können daher nach O. Neubauer nicht als intermediäre Producte im Stoffwechsel der untersuchten Thiere, Hunde und Kaninchen, entstehen. Zu diesen Körpern gehören: die secundären Alkohole der Fettreihe, ein groſser Theil der primären, das α-Propylenglykol, sämmtliche aliphatischen Ketone und Acetophenon, nicht aber das Glycerin, dagegen wieder l-Menthon und Menthen[4]). Andere cyklische Terpene und Campher untersuchten E. Fromm und H. Hildebrandt[5]) und fanden die alte Regel bestätigt, daſs diese Stoffe, wenn sie nicht ohne Weiteres gepaart werden können, wie Sabinol und Borneol und Menthol [A. Bonanni[6])], also wenn sie keine Hydroxylgruppe enthalten, im Organismus des Kaninchens hydrolysirt oder oxydirt werden, so auch das Fenchon[7]) (E. Rimini). Das Citral, $C_{10}H_{16}O$, endlich wird von derselben Thierart nach H. Hildebrandt zum Theil über die Geraniumsäure, $C_{10}H_{16}O_2$, zu zwei isomeren Säuren, $C_{10}H_{14}O_4$, oxydirt, zum Theil mit Glukuronsäure gepaart. Cyklo-Citral erwies sich als wesentlich weniger giftig wie Citral[8]).

Es sei noch hervorgehoben, daſs der Organismus des Kaninchens die Paarung stets in gröſserem Maſse vollzieht als der des Hundes[9]). Nach Gebrauch von Sandelöl zeigt der Harn nach W. Karo ein starkes Reductionsvermögen gegenüber Nylander's Reagens, was gepaarten Glukuronsäuren zugeschrieben wird[10]).

Ueber das Vorkommen von echtem Pepton im Harn berichtet Midori Ito[11]), über den Nachweis Zd. Cerny[12]). B. Grützner warnt, einen eiweiſshaltigen Harn durch Magnesia zu klären, welches Verfahren immer Verluste bedingt. Auch Kieselguhr ist mit Vorsicht zu benutzen; am geeignetsten erwies sich zerschütteltes Filtrirpapier[13]). Eine Modification des Spiegel'-

[1]) Beiträge z. chem. Phys. u. Path. 1, 310. — [2]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 82. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 10, 241 (1900). — [4]) Arch. f. exper. Path. 46, 133. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 579. — [6]) Beiträge zur chem. Phys. u. Path. 1, 304. — [7]) Atti r. Accad. Linc. [5] 10, 244; Chem. Central. 1901, I, 1227. — [8]) Arch. f. exper. Path. 45, 110; 46, 261. — [9]) Vergl. hierzu Zeitschr. f. physiol. Chem. 9, 511. — [10]) Arch. f. exper. Path. 46, 242. — [11]) Arch. f. klin. Med. 71, 29; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 1212. — [12]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 592. — [13]) Pharm.-Ztg. 46, 77.

schen Eiweifsreagens bringt E. Pollacci; es soll nun Eiweifs noch bei einer Verdünnung von 1:370000 nachzuweisen sein[1]).

Eine genaue Bestimmung der d-Glukose gestattet nach E. Reimann das folgende Verfahren: Aus 500 ccm Harn werden Osazone gewonnen, nachdem die eingeleitete Gährung beendet ist, 500 ccm werden direct auf Osazone verarbeitet. Die Differenz giebt das vom Traubenzucker herrührende Phenylglukosazon[2]).

Nach Neumeyer[3]) und nach Cipollini[4]) ist die Thatsache, dafs diabetischer Harn bei der Trommerschen Probe stets gelbes Cuprohydroxyd giebt, auf die Anwesenheit von Kreatinin zurückzuführen.

P. Bergelt vereinfacht das Verfahren von Magnus-Levy zur Bestimmung der β-Oxybuttersäure; die fein gepulverte und mit Sand verriebene Masse wird zur Gewinnung der Säure mit Aether extrahirt[5]).

Das Aceton ist nach Waldvogel und Hagenberg ein Product des Fettstoffwechsels, es tritt im Harn auf, wenn das Calorienbedürfnifs durch den Fettbestand des Körpers gedeckt werden mufs[6]). Aeltere Verfahren der Acetonbestimmung mit Hülfe von Phenylhydrazin modificirt E. Riegler[7]).

Cystin- und Thiosulfaturie soll nach L. Spiegel die Folge eines herabgesetzten Oxydationsvermögens auf das im normalen menschlichen Stoffwechsel als Abbauproduct der Eiweifskörper zu betrachtende Cystin sein[8]).

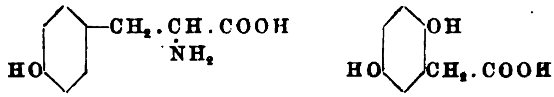
Durch einen Gehalt an Gallensäuren resp. Gallenfarbstoff wird nach H. Frenkel[9]) und Cluzet resp. Chauffard[10]) und Gouraud die Oberflächenspannung des Harnes kleiner, so dafs auf ikterischen Harn gestreute Schwefelblumen zu Boden sinken, während sie bei normalem Harn auf der Oberfläche bleiben. Diese Reaction von Haycraft kommt allen anderen an Empfindlichkeit gleich.

In einigen seltenen Fällen sind Harne beobachtet worden, welche ammoniakalische Silberlösung reduciren und sich namentlich nach Versetzen mit Alkali dunkel färben. Man spricht jetzt von Alkaptonurie, wenn die zuerst von Baumann isolirte Homogentisinsäure aus solchen Harnen darstellbar ist. Die Menge derselben wird durch ihr Reductionsvermögen bestimmt. Doch findet Fr. Mittelbach, dafs die Gegenwart der Harnsäure hierbei im Mittel einen Fehler von 6,1 Proc. bedingt[11]). Ferner bewirkte die Eingabe von Tyrosin nicht ein Ansteigen der Homogentisinsäure in dem von Wolkow und Baumann beobachteten Umfange.

---

[1]) Chem. Centralbl. 1902/1, S. 224. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 390. — [3]) D. Arch. f. kl. Med. 67, 195. — [4]) D. med. Wochenschr. 27, 440. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 310. — [6]) Zeitschr. f. kl. Med. 42, 443; Chem. Centralbl. 1901/1, S. 1383. — [7]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 94. — [8]) Virch. Arch. 166, 364; Chem. Centralbl. 1901/2, S. 1356. — [9]) Journ. de Physiol. III, 1, 99, 151. — [10]) Ibid. III, 3, 461. — [11]) Arch. f. kl. Med. 71, 50.

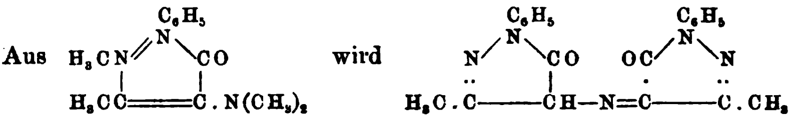
Wahrscheinlich steht auch das Tyrosin mit dieser Säure nur indirect im Zusammenhange. Denn es ist chemisch nicht recht einzusehen, wie ein Uebergang erfolgen soll — es müfste denn eine Atomgruppenwanderung eintreten:



Tyrosin Homogentisinsäure.

Erich Meyer[1]), der Obiges hervorhebt, fand eine Vermehrung der Homogentisinsäuremenge nach Eingabe von Plasmon, wobei auch die an und für sich schon etwas hohe Ammoniakausscheidung stieg. Doch scheint die Prognose bei Alkaptonurie eine günstige zu sein. Bemerkenswerth ist endlich, dafs die Homogentisinsäure sich sehr leicht verestert, dementsprechend bildet sich bei der Benzoylirung bei Gegenwart von Ammoniak das Amid der dibenzoylirten Säure und dasselbe Product entsteht bei der Benzoylirung eines Alkaptonharns[2]) (Orton und Garrod).

Das Antipyrin wird nach D. Lawrow[3]) vom Hunde oxydirt und als Oxyantipyrin gepaart mit Glukuronsäure ausgeschieden. Aehnliches geschieht mit dem Pyramidon = Dimethylaminoantipyrin. Ein Theil aber erscheint, wie Jaffé beobachtet[4]), als Vorstufe eines Farbstoffs, der sich beim Stehen an der Luft dann bildet. Er ist identisch mit Knorr's Rubazonsäure.



es findet also auch noch Entmethylirung statt.

Die von Liebig im Hundeharn aufgefundene Kynurensäure verdankt ihre Entstehung einer Substanz, die ein Spaltungsproduct des Eiweifses bei tryptischer Verdauung ist [K. Glaefsner und L. Langstein[5])]. Auch Mendel und Schneider untersuchten die Bedingungen für ihre Bildung[6]). R. Camps aber klärt durch die Synthese ihre Constitution als γ-Oxychinolin-β-carbonsäure auf und entwickelt interessante Beziehungen, welche zum Skatol einerseits, zum Cinchonin andererseits bestehen[7]).

Nach Exstirpation beider Nebennieren beobachteten H. Strehl und O. Weifs[8]) stets den Tod ihrer Versuchsthiere. Diese Drüsen

[1]) Arch. f. kl. Med. 70, 443. — [2]) Journ. of Physiol. 27, 89. — [3]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 111. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2787. — [5]) Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. 1, 34. — [6]) Americ. Journ. of Physiol. 5, 427; Centralbl. f. Phys. 15, 525. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 390. — [8]) Pflüger's Arch. 86, 107.

producіren einen Stoff, der zur Erhaltung des Blutdrucks auf normaler Höhe beiträgt. Man hat auch schon in dieser Beziehung wirksame basische Substanzen erhalten. (Suprarenin [O. v. Fürth[1])] bezw. Epinephrin [J. Abel[2])].) Ihnen gesellt sich jetzt noch ein Adrenalin [Jokichi Takemine[3]) und Aldrich[4])] zu.

Enzyme.

„Die Enzyme", ein Werk von J. Reinolds Green, wurde von W. Windisch ins Deutsche übertragen[5]).

Frz. Hofmeister leitet in seinem Vortrage über „die chemische Organisation der Zelle"[6]) aus den Leistungen derselben die Existenz zahlreicher verschieden wirkender Enzyme ab, die in ihr thätig sind und zwar räumlich getrennt. Letztere Annahme mufs gemacht werden, denn — ob die Enzyme nun Nucleoproteïde sind [Th. Bokorny[7]), P. A. Levene[8])] oder solche Stoffe, deren Molekel ähnliche Configuration hat, wie die Körper, welche durch sie aufgeschlossen werden können — wir wissen, dafs es labile Gebilde sind, die sich auch gegenseitig beeinflussen [M. Nencki und N. Sieber[9]), G. Heut[10]), A. Wroblewski, B. Bednarski und M. Wojczynski[11])]. Und vielleicht wird es in der That neuer Methoden für ihre Isolirung und Reindarstellung bedürfen — das Licht hierbei auszuschliefsen, wird nicht nöthig sein [O. Emmerling[12])].

Das Pepsin resp. das Propepsin, aus welchem jenes unter dem Einflufs von Säuren hervorgeht, findet sich im Fundustheil von Säugermägen [K. Gläfsner[13])]. Nach Nencki haben wir es hier mit einem Riesenmolekül zu thun, das am Eiweifs Orthophosphorsäure, eine Pentose, Lecithin, Eisen und Chlor enthält.

Dafs die lang anhaltende Verdauung durch Pepsin Eiweifsstoffe in krystallinische Producte überführt[14]), bestätigen Salaskin[15]) und Lawrow[16]). Letzterer erhält bei der Selbstverdauung von Schweinemagen Leucin, Asparaginsäure und Putrescin sowie Cadaverin, trotzdem die Fäulnifs verhindert war, dagegen kein Tyrosin, keine Hexonbasen. Das Auftreten der letzteren ist nach Fr. Kutscher allein charakteristisch für die Wirksamkeit des Trypsins[17]), was E. Salkowski nicht anerkennt[18]). Hexonbasen

---

[1]) Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 1, 243. — [2]) Centralbl. f. Physiol. 15, 286. — [3]) Americ. Journ. of Pharm. 73, 523. — [4]) Americ. Journ. of Phys. 5, 457; Centralbl. f. Phys. 15, 417. — [5]) Berlin 1901, Verlag v. P. Parey. — [6]) Braunschweig, Verlag v. Friedr. Vieweg u. Sohn. — [7]) Pflüger's Arch. 85, 257. — [8]) Amer. Soc. Chem. 23, 505. — [9]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 291. — [10]) Archiv der Pharmacie 239, 581. — [11]) Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 1, 289. — [12]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3811. — [13]) Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 1, 24. — [14]) Siehe dieses Jahrbuch 10, 223. — [15]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 592. — [16]) Ibid. 33, 312. — [17]) Ibid. 32, 59, 419. — [18]) Ibid. 34, 158.

findet nun Kutscher bei der Autolyse der Hefe und schreibt dies einem im Hungerzustande destruirend wirkenden Enzym — dem Hefeendotrypsin — zu [1]).

Ob das Trypsin auch einen Theil des Eiweifsstickstoffs als Ammoniak abzuspalten vermag [Dzierzgowski u. S. Salaskin [2])] oder ob das Auftreten gröfserer Ammoniakmengen auf Rechnung eines andersartigen Enzyms zu setzen ist [Junichi Mochizuki [3])], darüber müssen wohl weitere Versuche Aufklärung geben. Doch sei bemerkt, dafs Nencki-Popoff-Zaleski die durch Autooxydation in alkalischer Lösung aus Globulin gebildete Ammoniakmengen nicht unbeträchtlich fanden [4]).

In den Brunner'schen Drüsen findet K. Glaefsner [5]) ein Enzym, das sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung wirkt und zur Bildung von Tryptophan führt. Unter ähnlichen Bedingungen ist ein proteolytisches Enzym im Magensaft der Haifische wirksam, das Weinland untersuchte [6]).

Der Dünndarm aber und der aus ihm erhaltene Prefssaft vermag Peptone in krystallisirende Producte umzuwandeln. Das hier thätige Enzym greift natives Eiweifs nicht an und wird von seinem Entdecker O. Cohnheim Erepsin genannt [7]). Die Auffindung dieses Enzyms macht die Ansicht, dafs das Verschwinden der Peptone jenseits des Darms auf die Bildung von Proteïn zurückzuführen ist, hinfällig. Vielmehr mufs angenommen werden, dafs — wie dies auch beim Keimen der Pflanzen geschieht [E. Schulze [8])] — ein völliger Zerfall des Eiweifses und ein Aufbau aus den Endproducten statthaben kann. Stoffwechselversuche von O. Loewi [9]) bestätigen diese Annahme. In der Magenschleimhaut liefs sich ein dem Erepsin ähnliches Enzym nicht finden [K. Glaefsner [10])].

Sehen wir hier Enzyme während und zur Erhaltung des Lebens ihre spaltende Wirksamkeit ausüben, so giebt es in jedem Gewebe des Thierkörpers auch solche, welche nach dem Tode die Autolyse einleiten. Von M. Jacoby [11]), Hedin und Rowland [12]), Fr. Kutscher [13]) sind in Lungen und Lebern, Nieren und Lymphdrüsen, in der Thymusdrüse, im Herzmuskel und den Skeletmuskeln proteolytische Enzyme gefunden worden, im Blutplasma dagegen nicht. Und es erscheint bemerkenswerth, dafs diese kräftigen Enzyme in saurer Lösung am besten wirken.

---

[1]) Vergl. M. Hahn-Geret in diesem Jahrbuch 10, 245. — [2]) Centralbl. f. Physiol. 15, 249. — [3]) Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 1, 44. — [4]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 194. — [5]) Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 1, 105. — [6]) Zeitschr. f. Biol. 41, 275. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 451. — [8]) Chem. Centralbl. 1901, I, S. 1108; vergl. Zeitschr. f. physiol. Chem. 24, 18. — [9]) Centralbl. f. Physiol. 15, 590. — [10]) Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 1, 328. — [11]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 126. — [12]) Ibid. 32, 341, 531. — [13]) Ibid. 34, 114.

Dafs auch aus dem keimenden Samen der Pflanzen ein proteolytisches, dem Trypsin ähnliches Enzym isolirt werden kann, zeigt Wl. Butkewitsch[1]).

Ueber die Natur der Invertase äufsert sich Wroblewski[2]). Weil sie durch Ammonsulfat nicht ausgesalzen wird und daher keinen Proteïnstoff vorstellen kann, wird sie als Proteose oder als Pepton angesprochen. Aber mufs es denn ein Proteïnderivat sein?

Die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase geht nicht nach demselben Gesetz vor sich, wie die durch Säuren. Die Wirkung des Enzyms ist abhängig von der Menge des vorhandenen Rohrzuckers [V. Henri[3])], ebenso die des Ptyalins von der Menge der zu spaltenden Stärke [P. Bielefeld[4])].

E. Buchner und R. Rapp bestimmten die Mengen der Nebenproducte, welche sich bei der Gährung durch Hefepresssaft bilden. Sie werden geringer gefunden, als sie Pasteur durch lebende Hefe erhielt[5]).

Die Maltase spaltet bekanntlich Maltose in zwei Moleküle d-Glukose. Aber sie vermag auch aus Glukose Reversionsproducte zu bilden. O. Emmerling[6]) findet als solche dextrinartige Körper und Isomaltose. Arth. Croft-Hill glaubt dagegen Maltose selbst wieder erhalten zu haben[7]).

Und noch eine andere Rückbildung durch dieses Enzym beobachtet O. Emmerling[8]). Amygdalin wird — allerdings nur in kleinen Mengen — aus Mandelsäurenitrilglukosid und Glukose wieder aufgebaut. Emulsin führte nur die Spaltung, nicht die Synthese aus.

Endlich sei erwähnt, dafs Kefirlactase Galaktose mit Glucose zu einem Disaccharid combinirte, dessen Osazon bei 193/4° schmilzt. Vielleicht ist demnach E. Fischer und E. Frankland-Armstrong die bisher vergeblich angestrebte Synthese des Milchzuckers geglückt[9]).

Die verschiedenartige Wirkung der Enzyme auf stereochemisch verschiedene Körper wird nach den Genannten durch folgende Tabelle veranschaulicht:

	Milchzucker	Melibiose	Glucosido-galaktose	Galaktosido-glucose	Galaktosido-galaktose
Emulsin . .	+	+	+	+	+
Kefirlaktase .	+		+		

+ bedeutet, dafs das Kohlenhydrat hydrolisirt wird[9]).

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 1. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 64, 1. — [3]) Compt. rend. 133, 891 u. Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 194. — [4]) Zeitschr. f. Biol. 41, 360. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1523. — [6]) Ibid. 34, 600, 2206. — [7]) Proc. of the Chem. Soc. 17, 184 u. Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1380. — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3810. — [9]) Sitzgber. d. kgl. preufs. Akad. d. Wissensch. 1901, S. 123.

Oxydasen.

Oxydasen können sowohl aus Pflanzen wie aus thierischen Organismen erhalten werden. Für das Wachsthum und die Entwickelung scheinen sie — speciell die Aldehydase, welche aus Salicylaldehyd Salicylsäure bildet, eine wesentliche Rolle nicht zu spielen. Wenigstens schliefst dies M. Jacoby, der sie in Schweineembryonen von 3 cm Länge vermifste, in solchen von 9 cm aber vorfand [1]).

Dagegen spielen die Oxydasen, speciell die Tyrosinasen, bei der Pigmentbildung jedenfalls eine Rolle. So soll bei der Herstellung des schwarzen Thees eine Oxydase mitwirken [H. Aso [2])]. Und E. v. Fürth, der mit Schneider und Przibram aus der Körperflüssigkeit von Lepidopterenpuppen und im Tintenbeutel der Sepia officinalis eine Tyrosinase findet, zeigt, dafs die aus Tyrosin erhaltenen Farbstoffe in der Zusammensetzung Aehnlichkeit mit den Melaninen aufweisen [3]). Diese aber stehen nach Kobert den Humussubstanzen nahe [4]).

Nun wird ja der Nachweis von Oxydasen häufig mit Hülfe der Reaction auf Guajakharz geführt. Schär und Paetzold schlagen vor, eine 1- bis 2 proc. Lösung des naturellen Harzes (in Chloroform) oder eine $^1/_2$- bis 1 proc. Lösung von Guajakonsäure in Chloroform zu benutzen. Beide Lösungen sehen gelb aus und nehmen in Berührung mit einer wässerigen Flüssigkeit, in der sich irgend eine das Harz bezw. die Säure verändernde oxydirende Reaction vollzieht, eine blaue Farbe an, die sehr stabil ist [5]).

Vielleicht wirken Oxydasen auch bei der Bildung von riechenden Substanzen mit. H. Lecomte findet ein solches Enzym in der Vanillefrucht [6]).

Ihre wichtigste Rolle spielen aber sowohl thierische wie pflanzliche Oxydasen bei der Entgiftung von Toxinen. N. Sieber konnte beweisen, dafs das Diphtherie- und Tetanus-Toxin durch Globulinoxydasen, die aus der Milz, dem Fibrin, aus Kalbsblut und der Parotis hergestellt waren, sehr rasch entgiftet werden. Auch eine Oxydase der Schwarzwurzel war wirksam. Ja, der Organismus des Pferdes bildet sich Oxydasen zu diesem Zwecke, enthielt doch das Fibrin aus dem Blut normaler Pferde keine Oxydase, ein Extract aus dem Blut immunisirter Thiere bläute Guajaktinctur sofort intensiv [7]).

J. Sarthou hat eine Oxydase — Schinoxydase genannt — durch Dialyse und Fällung mit Alkohol gereinigt und analysirt.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 128. — [2]) Bull. of the Coll. of Agric. Tokio 4, 255; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 894. — [3]) Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 1, 229. — [4]) Wiener Klinik 1901, 4, 4te Heft, 99. — [5]) Archiv der Pharmacie 239, 610. — [6]) Compt. rend. 133, 745. — [7]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 573.

Er findet 6,28 Proc. N, 0,20 Proc. S, Spuren von P, 1,336 Proc. Asche, worin Eisen und Calcium [1]).

Aus Bacterien und Schimmelpilzen hat C. Eijkman proteolytische, amylolytische und fettspaltende Enzyme erhalten [2]). Vielleicht giebt es auch Oxydasen in ihnen, die auf Kohlenhydrate wirken. Bisher ist allerdings nur bekannt, dafs das Sorbosebacterium solche Oxydationen zu Stande bringt. Analog diesem oxydirt Mycoderma aceti nach A. Kling l-Propylglykol $CH_3CHOHCH_2OH$, zu Acetol, CH_3COCH_2OH [3]).

Die Reduction von d-Fructose zu Mannit bewirkte ein Mikroorganismus, den Gazon und Dubourg gezüchtet haben [4]).

Bei den Echinodermen wurde, der Nahrung entsprechend, von O. Cohnheim ein diastatisches und ein invertirend wirkendes Enzym, kein proteolytisches gefunden [5]).

Physikalisch-Chemisches und anorganische Bestandtheile.

Anorganische Fermente betitelt G. Bredig [6]) eine contactchemische Studie, in welcher u. a. eine Parallele zwischen der katalytischen Wirkung der „Metallsole" und der der Enzyme gezogen wird [7]). Auch wird die Wirkung dieser fein vertheilten Materie durch Gifte — und zwar sind es im Allgemeinen die Protoplasmagifte — beeinträchtigt. Bei Giftwirkungen aber und bei vielen anderen Processen im lebendigen Organismus spielen Ionen eine Hauptrolle. Das betonten auch Th. Paul und W. His in ihren auf der 73. Naturforscherversammlung gehaltenen Vorträgen über die Bedeutung der Ionentheorie für die physiologische Chemie resp. für die klinische Medicin [8]).

Ueber den Einflufs verschiedener Ionen auf befruchtete Eier macht J. Löb weitere Mittheilungen [9]), aus denen der Befund hervorgehoben sein soll, dafs zweiwerthige Kationen, selbst $Pb^{••}$ und $Zn^{••}$, in sehr geringen Mengen eine als toxisch erkannte Wirkung von etwa 3,5 proc. Kochsalzlösung aufheben.

Einen von Gautier beobachteten Arsengehalt normaler Organe (Schilddrüse, Gehirn, Thymus) und des Menstrualblutes konnte C. Hödlmoser nicht bestätigen [10]). Nach Vergiftung mit Arsen fand B. Slowtzoff das Metall in der sogenannten Stroma-

[1]) Journ. d. Pharm. Chem. [6] 13, 464: Chem. Centralbl. 1901; 1, 1381. — [2]) Centralbl. f. Bacteriol. u. Parasitenkunde; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 703. — [3]) Compt. rend. 133, 231. — [4]) Ann. Inst. Pasteur 15, 527; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 648. — [5]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 33, 9. — [6]) Leipzig, Verlag v. Engelmann u. Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 1, 38, 122. — [7]) Tübingen, Verlag v. F. Pietzker. — [8]) Vergl. dieses Jahrb. 10, 49 (1900), 11, 41 (1901). — [9]) Pflüger's Arch. 88, 68; vergl. dieses Jahrb. 10, 249 (1900). — [10]) Zeitschr. f. phys. Chem. 33, 329.

fraction, Quecksilber dagegen in der Globulinfraction [1]) [vergl. auch R. Zeynek [2])].

Jod findet sich nach P. Bourcet [3]) in vielen Pflanzentheilen, im Fleisch und Blut, in der Kuhmilch und in Hühnereiern. Brandl und Jodlbauer bestimmten den Fluorgehalt in Zahnaschen zu 0,33 bis 0,52 Proc. [4]).

100 g des Dotters von Hühnereiern enthalten nach P. Hoffmann [5]) im Durchschnitt 8,45 mg Eisen, der Gehalt steigt nach Fütterung mit Hämogallol auf 10,7 mg. In der Frauenmilch fanden A. Jolles und K. Friedjung 3,5 bis 7,2 mg im Liter [6]). Der Aufnahme entsprechend wird Eisen beständig ausgeschieden — auch in den Harn. Francesco Nicola [7]) bestimmt diese Menge und findet 1,13 mg, P. Hoffmann [8]) 1,09 mg pro Tag im normalen Harn, im diabetischen dagegen 3,7 mg. M. Susuki fand Eisen und zwar nicht in anorganischer Form in Polygonum tinctorium und Indigofera tinctoria [9]). Und es ist ja durch Bunge's Untersuchungeu bekannt, dafs viele pflanzliche Nährstoffe Eisen in einer für die Resorption günstigen Form enthalten. Bei der Aufnahme von Süfsstoffen in Gestalt von Vegetabilien wird daher dem Körper Eisen und desgleichen Calcium beständig zugeführt. Ersetzen wir die natürlichen Süfsstoffe durch reinen Rohrzucker, so kann das einen Mangel an den beiden nothwendigen Elementen herbeiführen, was, wie Bunge hervorhebt [10]), für den wachsenden Organismus namentlich bedenklich ist.

---

[1]) Beitr. z. chem. Phys. u. Path. 1, 281. — [2]) Centralbl. f. Physiol. 15, 405. — [3]) Compt. rend. 132, 1364. — [4]) Zeitschr. f. Biol. 41, 487. — [5]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 450. — [6]) Arch. exper. Pathol. 46, 247. — [7]) Chem. Centralbl. 1901, 1, 584. — [8]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 73. — [9]) Chem. Centralbl. 1901, II, S. 891. — [10]) Zeitschr. f. Biol. 41, 155.

Pharmaceutische Chemie.

Von

Heinr. Beckurts.

Mit dem 1. Januar 1901 ist ein neues Arzneibuch, das Arzneibuch für das Deutsche Reich, vierte Ausgabe, in Kraft getreten, welches hinsichtlich der Prüfung der Arzneimittel gegenüber den früheren Pharmakopöen sehr viel weiter gehende Anforderungen stellt. Es wird nicht nur eine sehr verschärfte Untersuchung der Droguen auf Grund der anatomischen Beschaffenheit mit Hülfe des Mikroskops verlangt, sondern es werden auch Droguen und chemische Arzneimittel bedeutend vermehrten chemischen und physikalischen Untersuchungen in qualitativer und quantitativer Beziehung unterworfen. Hierdurch ist es erklärlich, dafs diese neueren Untersuchungsmethoden Gegenstand umfangreicher Erörterungen, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann, in dem Berichtsjahre gewesen sind.

Der Einflufs des Arzneibuches hat sich auch in der Literatur geltend gemacht. In dieser Beziehung verweise ich auf: „Die Grundlagen und Methoden für die mikroskopische Untersuchung von Pflanzenpulvern“ von Prof. Dr. Arthur Meyer in Marburg, Verlag von G. Fischer in Jena, ferner auf „Leitfaden zu mikroskopisch-pharmakognostischen Uebungen für Studirende und zum Selbststudium“ von Prof. Dr. J. Möller. Wien 1900, Verlag von Alfred Moeller und „Die mikroskopische Analyse der Droguenpulver. Ein Atlas für Apotheker u. s. w.“ von Prof. Dr. L. Koch. Berlin 1900, Verlag von Gebr. Borntráger.

In zweiter Auflage erschien im Berichtsjahre der I. Band der Universal-Pharmakopöe. Eine vergleichende Zusammenstellung der zur Zeit in Europa, Nordamerika und Japan gültigen Pharmakopöen. Von Dr. Bruno Hirsch. Vandenhoeck & Ruprecht in Göttingen.

Von E. Schmidt's Ausführlichem Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie ist im Jahre 1901 der zweite Band, die organische Chemie enthaltend, in vierter Auflage erschienen. Kurzgefafstes Lehrbuch der Chemie für Mediciner und Pharmaceuten bezeichnet sich ein Lehrbuch von Dr. A. Partheil, Professor an der Universität in Bonn, welches seither in erster Abtheilung (Nichtmetalle), Verlag von Carl Georgi in Bonn, vorliegt.

Die Aufgaben der heutigen wissenschaftlichen Pharmacie skizzirte Dr. phil. et med. Theodor Paul, Professor in Tübingen. Verlag von Gebr. Bornträger, Berlin.

Am 13. Februar starb im 69. Lebensjahre Theodor Husemann, Professor der Pharmakologie und Toxikologie an der Universität Göttingen, welcher durch zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiete der Arzneimittellehre sich auch um die Förderung der pharmaceutischen Chemie grofse Verdienste erworben hat. Von seinen gröfseren selbständigen Werken möge das von ihm in zweiter Auflage gemeinsam mit A. Hilger bearbeitete Werk „Die Pflanzenstoffe“ (Berlin bei Julius Springer, 1882) Erwähnung finden, ferner „Handbuch der Arzneimittellehre“, welche 1873 bis 1875 in erster, 1892 in dritter Auflage bei Julius Springer in Berlin erschien, sowie die von ihm bearbeitete Boudier'sche „Preisschrift über Pilze“ und „Die gerichtsärztliche Diagnostik der Kohlenoxydvergiftungen“ (J. Springer, Berlin 1886). Aufserdem hat Theodor Husemann, wie kaum ein Anderer, in allen Zweigen der medicinisch-pharmaceutischen Wissenschaften eine befruchtende Thätigkeit ausgeübt, und insbesondere gilt dies von allen Fragen, welche mit der Geschichte der Medicin und Pharmacie in irgend welchem Zusammenhange stehen.

Die Zahl der im Berichtsjahre neu empfohlenen Arzneimittel hat weiterhin sehr abgenommen, aber auch hinsichtlich ihrer therapeutischen Bedeutung stehen die wenig zahlreichen neueren Arzneimittel weit hinter der vergangener Jahre zurück, so dafs nur eine kleine Zahl wirklich neuer brauchbarer Körper zu verzeichnen ist. Die wichtigeren der neu empfohlenen Arzneimittel sind in dem Nachstehenden in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt.

Neuere Arzneimittel.

Acetylsalicylsaures Phenyldimethylpyrazolon, ein weifses krystallinisches, bei 63 bis 64° schmelzendes Pulver, ist unter dem Namen Acopyrin von der Chemischen Fabrik von Heyden in

Radebeul dargestellt und wird als Mittel gegen acuten Gelenkrheumatismus, sowie als Antipyreticum empfohlen [1]). Agurin, ein Doppelsalz von Theobrominnatrium und Natriumacetat, soll nach den Angaben von Destrée ein gutes Diureticum sein [2]). Aehnlich wie die nativen Eiweifsstoffe und Albumosen besitzen auch die Spaltungsproducte des Glutins die Eigenschaft, mit Silber Verbindungen einzugehen, in denen das Silber „mascirt" ist. Solche Verbindungen entstehen durch Mischen von concentrirten, neutralisirten Lösungen von Glutosen mit Silbersalzen und Fällen der Lösungen mit Alkohol. Ein solches Präparat mit 15 Proc. Gehalt an Silber wird unter dem Namen Albargin von den Höchster Farbwerken in den Handel gebracht [3]). Das von Dr. Bornemann untersuchte Albargin soll ein hervorragendes Mittel gegen Gonorrhöe sein, es ist ein hellgelbes, lichtbeständiges Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist. Amylium salicylicum, der Salicylsäureester des Amylalkohols, $C_6H_4OH \cdot COOC_5H_{11}$, eignet sich nach B. Lyonnet zur Behandlung rheumatischer Affectionen [4]). Das Quecksilbersalz des Tetrajodphenolphtaleïns, Apallagin, wird als Antisepticum empfohlen.

Unter dem Namen Arsycodile kommen kakodylsaures Natrium enthaltende Kakodylpräparate (Pillen und subcutane Injectionen) in den Handel. Borogen ist Borsäureäthyläther, welcher von Wachler zur Desinficirung der Athmungsorgane empfohlen wird. Das Präparat gelangt durch Dr. Bender und Dr. Hobein in München in den Handel [5]). Calcinol nennt Mockie jodsaures Calcium. Dasselbe wird als Antisepticum empfohlen; seine Wirkung beruht darauf, das es in Berührung mit fäulnifsfähiger organischer Substanz Jod und Sauerstoff entwickelt. Es ist ein geruchloses und geschmackloses krystallinisches Pulver, welches beim Vermischen von Chlorkalk mit Jodkaliumlösungen alsbald als krystallinischer Niederschlag sich abscheidet [6]). Ein leicht resorbirbares Arsenpräparat soll nach Pagel das Calcium-glycero-arsenicicum: $O{=}As{\begin{smallmatrix}-O \\ -O \\ -OC_3H_5<^{OH}_{OH}\end{smallmatrix}}$ (die beiden ersten O-Atome >Ca) $+ 2H_2O$, sein. Ein krümliges, in Alkohol und Wasser unlösliches Pulver, welches theilweise in Citronensäurelösung, leicht in anderen organischen Säuren und Mineralsäuren löslich ist. Zur Darstellung des Salzes, aus welchem Arsen mit den gewöhnlichen Reagentien nicht abgeschieden werden kann, werden Glycerin und Arsensäure in berechneten Mengen erhitzt, bis sich eine gleichmäfsig braune Masse

[1]) Pharm. Ztg. 1901, S. 316. — [2]) Bull. gén. de Thérapie 1901, S. 913. — [3]) Pharm. Ztg. 1901, S. 186. — [4]) L'Union pharmaceutique 1900, Nr. 12. — [5]) Pharm. Centralhalle 1901, Nr. 7. — [6]) Pharm. Ztg. 1901, S. 175.

gebildet hat, diese wird mit Wasser verdünnt, mit Kalkmilch neutralisirt und nach dem Filtriren mit Alkohol gefällt[1]).

Camphidon und Camphidin haben Boehringer u. Söhne durch Reduction von Camphersäureimid auf elektrischem Wege dargestellt. Wegen ihrer campherartigen Wirkungen ist die Anwendung beider Körper als Ersatzmittel des Camphers in Aussicht genommen.

Chininum acetylsalicylicum,

$$C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_6H_4O . C_2H_3O . COOH,$$

ist von Zimmer u. Co. in Frankfurt in den Handel gebracht, welcher Firma auch die Einführung des Chinotropins, Urotropin uricum, als die Ausscheidung von Harnsäure verminderndes Mittel zu verdanken ist. Dymal ist salicylsaures Didym, ein feines geruchloses Pulver, welches als reizlozes, antiseptisches und secretbeschränkendes Wundstreupulver empfohlen wird[2]). Reines Aethylchlorid kommt neuerdings unter dem Namen Ethyol in den Verkehr. Essigsaures Beta-Eucaïn ist von P. Cohn in 2proc. wässeriger Lösung als Anästheticum in der Augenheilkunde empfohlen. Zur Erzielung einer 10 bis 15 Minuten anhaltenden Anästhesie genügen 4 bis 5 Tropfen der 2proc. Lösung[3]). Besonders geeignet wegen seiner feinen Vertheilung soll das acetylirte Methylendiguajacol — Euguform — für Wundbehandlung sein; es bildet ein grauweifses, geruchloses, in Wasser unlösliches, amorphes Pulver. Dasselbe soll als angenehme Nebenwirkung schnelle und anhaltende Beseitigung von Schmerzgefühl aufweisen[4]). Forman ist Chlormethylmenthyläther, $C_{10}H_{19}O . CH_2Cl$, und spaltet sich nach E. Wedekind schon in Berührung mit feuchter Luft oder rascher mit warmem Wasser in Menthol und Formaldehyd, während die gleichzeitig entstehende Salzsäure vom Wasser gelöst wird. Es wird deshalb bei Schnupfen zum Einathmen empfohlen[5]).

Guajacolsulfosaures Triphenylguanidin ist ein von Goldschmidt hergestelltes Localanästheticum, welches durch Umsetzen von guajacolsulfosaurem Baryum mit schwefelsaurem Triphenylguanidin gewonnen wird[6]). Hermophenyl ist phenoldisulfosaures Natriumquecksilber, welches durch Behandlung von phenoldisulfosaurem Alkali mit Quecksilber in äquivalentem Verhältnifs gewonnen wird. Ein amorphes, weifses, schon in 5 Thln. Wasser lösliches Pulver, in welchem die Reactionen des Quecksilbers mascirt sind. Bérard empfahl es zur Herstellung von Wundverbänden an Stelle der Jodoform- und Salicylsäureverbandstoffe. Solche Verbände lassen sich bei 120° sterilisiren, wirken nicht ätzend, aber

[1]) Journ. de Pharmacie et de Chimie 190, 10. — [2]) Ther. Monatshefte 1901, Nr. 2. — [3]) Ibid. 1901, Nr. 11. — [4]) Dermat. Centralbl. 1901, Nr. 6; Pharm. Ztg. 1901, S. 304. — [5]) Apoth.-Ztg. 1901, S. 412. — [6]) Pharm. Ztg. 1901, S. 694.

stark antiseptisch [1]). Hydrargotin ist eine neue Bezeichnung für Quecksilbertannat. Lactanin ist Wismuthbilactomonotannat, ein gelbliches, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Pulver, das sich als ein kräftiges Darmantisepticum erwiesen hat.

Lygosin-Verbindungen nennt man nach Fabinji Verbindungen des Diorthocumarketons. Geprüft und als antibacterielle Verbindungen empfohlen sind Natrium lygosinatum, ein rubinrothes, in Wasser leicht lösliches Salz, und Chinin. lygosinatum, ein amorphes, orangegelbes Pulver [2]). Ein neues Anästheticum ist nach C. Goldschmidt das Methenyl-o-anisidin, welches bei der Einwirkung von Orthoameisensäureester auf o-Anisidin entsteht [3]). Natriumbijodosalicylicum ist von Frolo als Ersatzmittel des Jodoforms bei Behandlung syphilitischer Geschwüre empfohlen; ebenso gilt Nioform, d. i. Jodochlorooxychinolin, als Ersatzmittel des Jodoforms.

Purgatin ist ein von Knoll in Ludwigshafen künstlich dargestelltes Abführmittel, dessen Wirksamkeit nach den vorliegenden Versuchen aufser Zweifel steht. Bekanntlich verdanken wir Tschirch die Erkenntnifs, dafs die aus pflanzlichen Abführmitteln isolirten wirksamen Substanzen Derivate des Anthracens, meist Oxymethylanthrachinone sind. Die synthetisch dargestellten Di- und Trioxyanthrachinone wirken auch abführend, sind aber wegen der durch sie hervorgerufenen heftigen Koliken nicht zu verwenden, eine bessere Wirkung liefs sich von solchen Derivaten erwarten, aus denen erst im Darm der wirksame Bestandtheil isolirt wurde, wie dies auch bei Verwendung der Droguen, in welchen Anthracenderivate in Form von Glycosiden vorhanden sind, der Fall sein dürfte. Diese Annahme traf zu bei klinischer Prüfung des Diacetylesters des Anthrachinons, welchen Knoll u. Co. auf Veranlassung von Gottlieb darstellten und als „Purgatin (auch Purgatol)" in den Verkehr brachten. Es ist ein gelbes, krystallinisches, leichtes Pulver, welches in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in verdünnten Alkalien mit dunkel violettrother Farbe löslich ist. Dasselbe spaltet sich langsam im Darme und wirkt ohne unliebsame Nebenerscheinungen [4]).

Zwei Condensationsproducte des Guajacols und Kreosots, Pulmoform, Methylendiguajacol, $CH_2<\begin{matrix}C_6H_3OH.OCH_3\\C_6H_3OH\ OCH_3\end{matrix}$, ein gelbliches, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Pulver, und Pneumin, Methylenkreosot, ebenfalls ein geruch- und geschmackloses gelbliches Pulver, sind bei Kehlkopf- und Darmtuberculose mit günstigem Erfolge

---

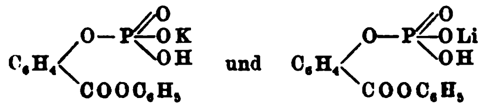
[1]) Bull. commercial 1901, Nr. 5; Pharm. Ztg. 1901, S. 492. — [2]) Pharm. Ztg. 1901, S. 176. — [3]) Chem.-Ztg. 1901, Nr. 31. — [4]) Apoth.-Ztg. 1901, S. 349.

von Silberstein angewendet. Salicylsäure-Glycerinester finden als geruchlose Antiseptica innerlich und äufserlich Anwendung; sie werden nach einem E. Täuber patentirten Verfahren (D. R.-P. 126311) dargestellt, wobei Monosalicylsäureglycerinester erhalten wird, während bei Anwendung von Salicylsäure im Ueberschufs Gemische von Mono-, Di- und Trisalicylsäureglycerinester sich bilden. Salochinin und Rheumatin nennen Zimmer u. Co. zwei neue Chininpräparate, welche als bemerkenswerthe neue Antiseptica hier angeführt werden müssen. Salochinin ist der Chininester der Salicylsäure, $C_6H_4OH.COOC_{20}H_{23}N_2O$; in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle, Rheumatin ist salicylsaures Salicylchinin, $C_6H_4OH.COOC_{20}H_{23}N_2O.C_6H_4OH.COOH$, und bildet weifse, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Salochinin wird nach Overlach als schmerzstillendes und heilendes Mittel bei Neuralgie und Neurosen seine hauptsächliche Bedeutung haben, während bei Rheumatin die antirheumatische Wirkung eine vorzügliche ist. Overlach berichtet bei Besprechung dieser beiden neuen Chininpräparate noch über Versuche, noch weitere analoge therapeutisch verwerthbare Ester des Chinins darzustellen.

Von den dem Euchinin analogen Estern des Chinins zeigt ein Theil so erhebliche Bitterkeit oder an dessen Stelle so unangenehmen Geschmack, dafs diese schon deshalb unanwendbar erscheinen. Hierhin zählen zum Beispiel das Acetylchinin, $C_2H_3O.OC_{20}H_{23}N_2O$, das Succinylchinin, $C_2H_4<^{COOC_{20}H_{23}N_2O}_{COOC_{20}H_{23}N_2O}$. Andere Ester, deren Geschmack sich ertragen läfst, wie z. B. Benzoylchinin, $C_6H_5CO.O.C_{20}H_{23}N_2O$, und Phosphorylchinin, $PO\begin{cases}OC_{20}H_{23}N_2O\\OC_{20}H_{23}N_2O\\OC_{20}H_{23}N_2O\end{cases}$ erweisen sich als zu unbedeutend in der Chininwirkung und würden daher als Ersatz für Chinin die Einnahme sehr grofser Dosen bedingen. Andere sind allerdings völlig geschmacklos, aber auch völlig wirkungslos, z. B. das Chlorcarbonylchinin, $CO<^{Cl}_{O.C_{20}H_{23}N_2O}$, und das Dichinincarbonat, $CO<^{OC_{20}H_{23}N_2O}_{OC_{20}H_{23}N_2O}$. Daran reihen sich endlich noch solche, welche sich hinsichtlich ihrer Wirkung dem Euchinin nähern, aber deren Herstellung ziemlich kostspielig ist, wie z. B. das Anisylchinin, $C_6H_4OCH_3.COOC_{20}H_{23}N_2O$, ferner das Cinnamylchinin, $C_6H_5CH{=}CH.CO.OC_{20}H_{23}N_2O$, und der Chininkohlensäurebenzylester, $CO<^{OCH_2.C_6H_5}_{OC_{20}H_{23}N_2O}$[1]). Als Solvosal-Kalium und Solvosal-Lithium bringt die Chemische Fabrik

[1]) Centralbl. f. innere Medicin 1901, S. 33.

E. Dieterich in Helfenberg das Kalium- bezw. Lithiumsalz der Salol-o-phosphinsäure in den Handel:



Beide Körper werden durch Einwirkung von Aetzkali resp. Lithiumcarbonat auf Salol-o-Phosphinsäure erhalten und sollen als Antiseptica wie auch innerlich als Diuretica und Antarthritica Anwendung finden [1]. Als ein reizloser, die Haut nicht angreifender Ersatz des Sublimats ist das von E. Schering dargestellte und unter dem Namen Sublamin in den Arzneischatz eingeführte Quecksilberchlorid-Aethylendiamin, ein Analogon des Argentamins, zu bezeichnen [2]. In der dermatologischen Praxis finden neuerdings Thiosinaminpräparate Verwendung, nach Juliusberg sind mit diesen sehr günstige Resultate in der Behandlung von hypertrophischen Narben, Narbenkeloiden und bei Sklerodermie erzielt worden [3]. Thymatol, Thymolcarbonat, wird neuerdings wiederholt als ein sicheres und ungefährliches Anthelminthicum empfohlen.

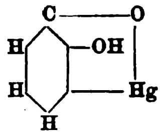
Quecksilbersalze.

Ueber die Constitution pharmaceutisch wichtiger organischer Quecksilberverbindungen hat O. Dimroth [4] Mittheilungen gemacht. Die wichtigsten Ergebnisse seiner Arbeiten und Ueberlegungen sind in dem Nachstehenden zusammengefafst.

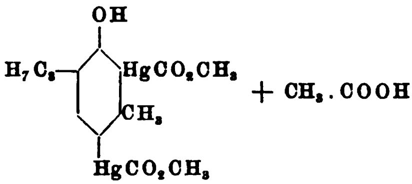
Hydrargyrum praecipitatum album hat als ein Ammoniak, in welchem ein Wasserstoffatom durch die einwerthige Gruppe HgCl ersetzt ist, die Formel $N\begin{cases}H\\H\\HgCl\end{cases}$. Hydrargyrum formamidatum ist gemäfs der Formel CHO—NH.Hg—NH.CHO zusammengesetzt. Das chemische Verhalten des Hydrargyrum phenolicum und Hydrargyrum salicylicum spricht dafür, dafs diese Verbindungen nicht als Salze des Quecksilbers aufgefafst werden dürfen, sondern als Quecksilberkohlenstoffverbindungen. Hydrargyrum phenylicum ist nach Dimroth ein Gemisch der Oxyde von o- und p-Oxyphenylquecksilberchlorid und Oxyphenylendiquecksilberdichlorid, das officinelle Quecksilbersalicylat ist chemisch als inneres Salz der Oxymercurisalicylsäure:

---

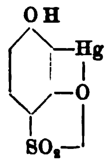
[1]) Apoth.-Ztg. 1901, S. 591. — [2]) Ibid. 1901, S. 911. — [3]) Deutsch. med. Wochenschr. 1901, Nr. 35. — [4]) Pharm. Ztg. 1901, Nr. 35.



zu bezeichnen, weshalb für die pharmaceutische Nomenclatur die Namen Acidum mercuri salicylicum in Vorschlag gebracht wird. Dementsprechend würde Hydrargyrum phenylicum als Acidum mercuri carbolicum zu bezeichnen sein. In analoger Weise ist die Constitution anderer Quecksilberverbindungen von Phenolen umzuändern. So ist z. B. Hydrargyrum thymolo-aceticum als Thymol aufzufassen, in welchem zwei Wasserstoffatome des Benzolkerns durch den Rest $HgCOOCH_3$ ersetzt sind:



Ebenso sind das Hydrargyrum resorcino-aceticum und das Hydrargyrum naphtolicum und andere ähnliche Präparate Quecksilberkohlenstoffverbindungen. Für das Hydrargyrol, welches durch Erwärmen von p-Phenolsulfonsäure mit Quecksilberoxyd gewonnen wird und demgemäfs die Formel $C_6H_4OH.SO_3Hg$ besitzt, nimmt Dimroth die Constitutionsformel:



an, welche das Verhalten des Präparates in befriedigender Weise erklärt.

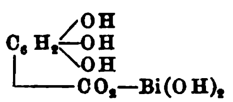
Nach v. Behring ist der desinficirende Werth der Quecksilberverbindungen im Wesentlichen nur von dem Gehalt an löslichem Quecksilber abhängig, die Verbindung mag sonst heifsen, wie sie will. Dem gegenüber konnten B. Krönig und Th. Paul[1]) nachweisen, dafs die bacterientödtende Wirkung der Desinfectionsmittel in hohem Grade von der chemischen Constitution und dem Lösungszustande abhängig ist. Speciell bei den Metallverbindungen zeigte sich, dafs deren Desinfectionskraft im engsten Zusammen-

[1]) Münch. med. Wochenschr. 1901, Nr. 12.

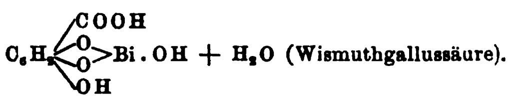
hange mit deren elektrolytischer Dissociation steht, und dafs alle diejenigen Verbindungen, in denen das Metall Bestandtheil eines complexen Ions und demnach die Concentration der Metallionen sehr klein ist, aufserordentlich geringe bacterientödtende Wirkung haben. So wirkt z. B. eine Lösung von Hydrargyrum formamidatum viel schwächer als eine Lösung von Quecksilberchlorid bei gleichem Quecksilbergehalt, wobei es gleichgültig ist, ob die Lösung concentrirt oder sehr verdünnt ist. Die in neuerer Zeit zu Desinfectionszwecken empfohlenen Quecksilberpräparate, welche in wässeriger Lösung Eiweifs nicht fällen oder Metalle nicht angreifen, enthalten wie Hydrargyrum formamidatum das Quecksilber in einem Complex eingeschlossen und fallen deshalb auch mit Hydrargyrum formamidatum in eine Kategorie. Auch werden wässerige Sublimatlösungen jeder Concentration durch gewisse Zusätze, wie Rhodankalium, Jodkalium und Cyankalium, Kochsalz, in ihrer Wirkung in hohem Grade beeinträchtigt. Eigenthümlich ist auch der Einflufs des Lösungsmittels auf die Wirkung des Sublimats. Während eine Lösung in absolutem oder hochprocentigem Alkohol ziemlich wirkungslos ist, besitzt eine solche in 25 proc. Alkohol eine stärkere Wirkung als eine wässerige Lösung gleicher Concentration.

Wismuthsalze.

Nach Prunier[1]) besitzen die organischen Wismuthverbindungen zweierlei chemischen Charakter. Entweder sind sie wirkliche Salze des Wismuths mit organischen Säuren oder sie sind organische Wismuthsäuren. Die letzteren geben sich dadurch zu erkennen, dafs aus ihren Lösungen das Wismuth durch Alkalien nicht gefällt wird. Dementsprechend geben Prunier und Thibault z. B. dem Wismuthsubgallat nicht die von B. Fischer aufgestellte Formel:



sondern



Zur Darstellung der organischen Wismuthverbindungen empfiehlt P. Thibault das Wismuthhydroxyd, welches man durch Umsetzen des krystallisirten Nitrats in glycerinhaltiger wässeriger Lösung mit Kalilauge und Ausfällen durch Neutralisation mit verdünnter

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. 14, 11 (1901).

Schwefelsäure erhält. Das so gewonnene Wismuthhydroxyd läfst sich längere Zeit unter Wasser unverändert aufbewahren und zur Darstellung von Wismuthsubgallat, Wismuthsubsalicylat u. s. w. verwenden.

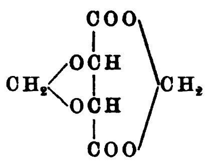
Aldehyde.

E. Riegler[1]) empfiehlt eine gasvolumetrische Bestimmung des Formaldehyds, welche sich darauf gründet, dafs beim Zusammentreffen von Hydrazinsulfat und Jodsäure in wässeriger Lösung der Stickstoff des Hydrazins frei wird:

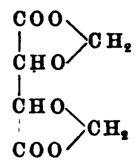
$$5(N_2H_4H_2SO_4) + 4HJO_3 = 5N_2 + 12H_2O + 5H_2SO_4 + 4J,$$

aber, wenn Formaldehyd zugegen ist, sich dieser Körper mit dem Hydrazin zu einem Hydrazon vereinigt, welches durch Jodsäure nicht zerlegt wird, mithin eine dem vorhandenen Aldehyd entsprechend geringere Menge von Stickstoff erhalten wird. Zur mafsanalytischen Bestimmung der Aldehyde benutzt M. Ripper[2]) die Thatsache, dafs die Alkalidisulfite sich an Aldehyde direct anlagern, und dafs dieses angelagerte saure schwefligsaure Salz durch Jod nicht oxydirbar ist. Das Verfahren läfst sich nicht nur zur Bestimmung des Formaldehyds, sondern auch anderer Aldehyde, wie Benzaldehyd und Vanillin, benutzen. W. Sternberg[3]) beschrieb zwei Verbindungen von Formaldehyd mit Weinsäure und Citronensäure. Eine Verbindung von 1 Mol. Weinsäure und 2 Mol. Formaldehyd, für welche die folgenden Formeln in Betracht kommen:

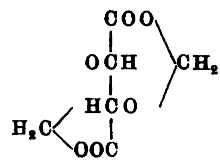
I.



II.

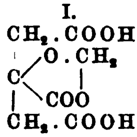


III.

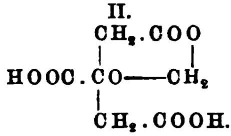


nennt er Dimethylentartrat. Die aus Citronensäure und Formaldehyd entstehende Verbindung, die Methylencitronensäure, $C_6H_8O_7 + CH_2O = C_7H_8O_7 + H_2O$, mufs gemäfs einer der nachstehenden Constitutionsformeln zusammengesetzt sein:

I.



II.



[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1901. — [2]) Monatsh. f. Chem. 1900, S. 1019. — [3]) Pharm. Ztg. 1901, S. 1003.

Phenole.

Zur Titration von Carbolsäure bedient sich J. F. Toscher[1]) der Thatsache, dafs Phenol in Gegenwart von Natriumcarbonat oder Natriumbicarbonat durch Kaliumpermanganat zu Oxalsäure oxydirt wird. Zu dem Zwecke mufs die Mischung kurze Zeit gekocht werden. Deshalb wird empfohlen, 10 ccm einer 0,1 proc. Phenollösung mit 3 bis 4 g Natriumbicarbonat und 50 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kaliumpermanganatlösung zu mischen und fünf Minuten zu kochen. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt und mit $^1/_{10}$-Normaloxalsäure bei 60° der Ueberschufs an Kaliumpermanganat zurücktitrirt. 0,01 g Phenol reduciren 29,78 ccm Kaliumpermanganatlösung.

Desinfectionsmittel.

Zur einheitlichen Werthbestimmung chemischer Desinfectionsmittel bezeichnet sich eine Studie von Th. Paul[2]); in der sehr ausführlichen Arbeit sind die Bedingungen genau präcisirt, welche innegehalten werden müssen, um vergleichbare Resultate zu erhalten.

Aetherische Oele.

Beiträge zur Bestimmung des Brechungsindex von ätherischen Oelen verdanken wir Utz[3]).

Das Oel von Ruta graveolens enthält nach H. Thoms[4]) als Hauptbestandtheil normales Methylnonylketon, daneben circa 5 Proc. eines n-Methylheptylketons, $CH_3-CO(CH_2)_6-CH_3$, aber kein Terpen. Dagegen fanden H. v. Soden und Henle[5]), dafs das algerische Rautenöl von dem in Andalusien und Südfrankreich gesammelten echten Oele wesentlich verschieden ist. Es besteht im Wesentlichen aus n-Methylheptylketon neben geringen Mengen Methylnonylketon und anderen Substanzen, Estern unbekannter Zusammensetzung (nach Schimmel u. Co. Methylanthranilsäuremethylester).

Die Vorzüge der terpenfreien ätherischen Oele für Pharmacie, Kosmetik und Technik schildert R. Hefelmann[6]) in einem umfangreichen Aufsatze, in welchem er betont, dafs der frühere Streit, ob die Einführung der terpenfreien Oele einen technischen Fortschritt bedeute, längst zu Gunsten der terpenfreien Oele entschieden sei.

---

[1]) Pharm. Journ. 1901, Nr. 1602. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, Nr. 14, 15. — [3]) Apoth.-Ztg. 1901, S. 742. — [4]) Ber. d. pharm. Ges. 1901, S. 1. — [5]) Pharm. Ztg. 1901, S. 277, 1026. — [6]) Ibid. 1901, S. 580.

Ueber neue Eukalyptusöle berichtet R. T. Baker[1]).

Im Kalmusöl fanden H. Thoms und R. Beckström Essigsäure, Oenanthsäure, Palmitinsäure, Eugenol, Kalmuscampher, $C_{15}H_{26}O_2$, Asaron, $C_{12}H_{16}O_3$, und einen Alkohol der Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$[2]). Der dem Wacholdercampher ähnliche oder identische Campher wurde auch von H. v. Soden und K. Henle fast gleichzeitig im Kalmusöl nachgewiesen.

Ueber das Citropten, das Citronenölstearopten, hat E. Schmidt[3]) Untersuchungen angestellt. Das Citropten, $C_{11}H_{10}O_4$, trägt den Charakter eines Säureanhydrids und -lactons und scheint zu der Gruppe der Dioxycumarone zu gehören und als ein vom Phloroglucin sich ableitendes Isomeres des Dimethyläsculetins und Dimethyldaphnetins anzusprechen sein.

Alkaloide.

E. Schmidt, J. Gadamer[4]) und O. Hesse[5]) haben im Berichtsjahre ihre Arbeiten über Scopolamin, Hyoscin und Atroscin fortgesetzt. Bezüglich der Prüfung des Atropinum sulfuricum weist J. Gadamer darauf hin, dafs die Bestimmung des Schmelzpunktes nur in sehr eingeschränktem Umfange zur Bestimmung der Reinheit benutzt werden kann, ebenso ist es fraglich, ob das Golddoppelsalz zum Nachweise des Hyoscyamins brauchbar ist. Unsere Kenntnisse über die Alkaloide von Corydalis cava sind ebenfalls durch schöne Untersuchungen von J. Gadamer[6]) gefördert worden.

Zur Bestimmung des Cocaïns für sich oder in Gemischen mit Benzoylecgonin und Ecgonin empfehlen W. Garsed und J. N. Collie[7]) die Fällung als Dijodcocaïnhydrojodid, $C_{17}H_{21}NO_4HJ.J_2$, durch Fällen mit $^1/_{10}$-Normaljodlösung und Rücktitriren des Ueberschusses an Jod mit $^1/_{10}$-Normalnatriumthiosulfatlösung. W. R. Lamar empfiehlt „Kerosene Oil“ (gereinigtes amerikanisches Petroleum) zur Bestimmung des Cocaïns in den Cocablättern. Dasselbe soll auch für andere Alkaloide ein brauchbares Lösungsmittel sein[8]). Zur Isolirung von Aconitin aus Aconitumpräparaten empfiehlt H. Ecalle[9]) ammoniakalischen Aether und Fällen des Alkaloids mit Kieselwolframsäure. Aus Blättern und Rinde von Sambucus nigra isolirte F. Malméjac ein Alkaloid, das Sambucin[10]).

---

[1]) Proc. Lim. Soc. of N. S. Wales 2, 303 (1900); Apoth.-Ztg. 1901, S. 726. — [2]) Ibid. 1901, S. 688. — [3]) Ibid. 1901, S. 620. — [4]) Arch. d. Pharm. 239, 294, 321. — [5]) Journ. prakt. Chem. [2] 64, 353. — [6]) Arch. d. Pharm. 239, 39. — [7]) Aus Proc. Chem. Soc. durch Apoth.-Ztg. 1901, S. 390. — [8]) Amer. Journ. of Pharm. 1901, Nr. 3. — [9]) Journ. de Pharm. et Chim. 1901, S. 97; Apoth.-Ztg. 1901, S. 571. — [10]) Journ. Pharm. Chim. 1901, S. 17.

Die Basen der Mandragorawurzel untersuchten H. Thoms und W. Wentzel[1]), ebenso O. Hesse, welcher Hyoscyamin, Hyoscin, Pseudohyoscyamin und Mandragorin als Alkaloide desselben feststellte.

Thermochemische Untersuchungen über die hauptsächlichsten Alkaloide des Opiums führte Émile Leroy[2]) aus. C. Reichard machte mehrere Mittheilungen über die quantitative Bestimmung des Morphins im Opium nach einem Verfahren, welches auf der Reduction des Morphins durch Silbernitrat bezw. durch ammoniakalische Chlorsilberlösung beruht, in welchem er zu dem Schlusse kommt, dafs dies Verfahren brauchbare Werthe zeitigt[3]).

Neue Vorschriften zur Werthbestimmung von Chinarinde, Granatwurzelrinde, sowie zur Bestimmung des Morphins im Opium hat W. Stoeder[4]) angegeben, während wir H. M. Gordin auch werthvolle Angaben über die Bestimmung des Alkaloidgehaltes in Chinarinde und Chinaextract verdanken[5]).

Ueber das Ausziehen von Droguen zum Zwecke der Alkaloidbestimmung lieferte O. Linde[6]) einen Beitrag.

Filixsäure.

Eine umfangreiche Untersuchung über die Werthbestimmung des Rhizoma Filicis durch Ermittelung des Gehaltes an Filixsäure rührt von Otto Matzdorff[7]) her. Bemerkungen zu dieser Arbeit machte O. Linde[8]), sowie C. Dieterich (Helfenb. Annalen 1901).

Bitterstoffe, Glykoside.

Die Chemie und Pharmakologie der Santoningruppe behandelt E. Wedekind[9]) in einem Aufsatze, in welchem die Geschichte des Santonins, die Santoninfabrikation und die Constitution des Santonins und seiner Derivate eingehend geschildert werden. Zur Werthbestimmung der Faulbaumrinde, der Sagradarinde und der Rhabarberwurzel mufs man nach A. Aweng[10]) die Frangulasäure und das Emodinglykosid als Hauptvertreter der wirksamen Bestandtheile bestimmen. Aus Faulbaumrinde erhielt Aweng nach einem ausführlich beschriebenen Verfahren 10,66 Proc. Glykosid und 3 Proc. Frangulasäure, aus Sagradarinde 14

---

[1]) Berl. Ber. 1901, S. 1023. — [2]) Ann. de Chem. et de Phys. [7] 21, 87. — [3]) Chem.-Ztg. 1901, Nr. 75. — [4]) Pharm. Weekblod 1901. — [5]) Archiv d. Pharm. 1901, Nr. 3. — [6]) Apoth.-Ztg. 1901, S. 47. — [7]) Ibid. 1901, S. 237. — [8]) Ibid. 1901, S. 473. — [9]) Pharm. Ztg. 1901, S. 598. — [10]) Apoth.-Ztg. 1901, Nr. 29, 61.

bezw. 3,7 Proc., aus Shansi-Rhabarber 35,5 bezw. 1,8 Proc., aus Rhapontikwurzel 29,4 bezw. 3,8 Proc. Die bei der Untersuchung der Wurzel von Rheum rhaponticum erhaltenen Werthe geben Aweng Veranlassung, auf den Anbau des Rhabarbers in Deutschland hinzuweisen.

Umfangreiche Beiträge zum Nachweis von Alkaloiden, Glykosiden und Bitterstoffen bei forensisch-chemischen Arbeiten lieferte Hans Proelſs[1]), und K. Dieterich machte Mittheilungen über die Werthbestimmung der Canthariden (Cantharidinbestimmung) nach dem Deutschen Arzneibuch[2]).

Harze.

Die Chemie der Aloë besprach A. Tschirch[3]) auf Grund eigener und fremder Untersuchungen; als Bestandtheile der Aloë werden aufgeführt: Aloine, Emodin, Nigrine, Aloëroth, Harz.

---

[1]) Apoth.-Ztg. 1901, S. 288. — [2]) Ibid. 1901, S. 687. — [3]) Ibid. 1901, S. 692.

Chemie der Nahrungs- und Genufsmittel.

Von

Heinr. Beckurts.

Das schon im vorjährigen Berichte erwähnte dritte Heft der Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genufsmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für das Deutsche Reich, ein Entwurf festgestellt nach den Beschlüssen der auf Anregung des kaiserl. Gesundheitsamtes einberufenen Commission deutscher Nahrungsmittelchemiker, ist im Berichtsjahre im Verlage von Julius Springer, Berlin, erschienen. Es umfafst Bier, Kaffee, Kaffeeersatzstoffe, Thee, Maté, Cacao und Chokolade, Tabak, Luft- und Gebrauchsgegenstände. Damit hat das 1894 begonnene Werk seinen Abschlufs erreicht und wird hoffentlich dazu beitragen, dem Gesetze vom 14. Mai 1878, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen, sowie dessen Ergänzungsgesetzen eine erfolgreichere Wirkung, als bisher möglich war, zu verleihen.

Literatur. Die Nahrungsmittelgesetzgebung im Deutschen Reiche. Eine Sammlung der Gesetze und wichtigsten Verordnungen, betreffend den Verkehr mit Nahrungsmitteln, Genufsmitteln und Gebrauchsgegenständen, nebst den amtlichen Anweisungen zur chemischen Untersuchung derselben. Von Reg.-Rath Prof. Dr. K. v. Buchka. Berlin, Julius Springer.

Zum neuen Weingesetz vom 24. Mai 1901 sind zwei kurzgefafste, commentirte Textausgaben erschienen.

1. Gesetz betr. den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 24. Mai 1901. Nebst Ausführungsbestimmungen von K. H. Koch. Verlag des Weinbau und Weinhandels (Phil. v. Zabern) 1901 und

2. Reichsgesetz, betreffend den Verkehr mit Wein, weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 24. Mai

1901. In Verbindung mit den bisher zum Schutze der Nahrungsmittel ergangenen Gesetzen und Ausführungsbestimmungen ergänzt und erläutert durch die amtlichen Materialien der Gesetzgebung von Otto Kotze. Berlin 1901, Ferd. Dümler's Verlag.

Die Conservirung der Nahrungsmittel und die Conservirung in der Gährungstechnik von Dr. Th. Koller. Verlag von F. Enke, 1901.

Die Conservirung und Färbung von Fleischwaaren von Dr. G. Lebbin, mit einem Vorwort von Prof. Dr. Liebreich. Verlag von M. Zuelzer u. Co., 1901.

Die Chokoladenfabrikation. Von Dr. Paul Pippeser, 2. Auflage. Berlin 1901, Verlag von M. Krayn.

Die ambulante Thätigkeit in der Nahrungsmittelcentrale betitelt sich ein Vortrag Prof. Sendtner's auf der Hauptversammlung der Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie in Feldafing, welcher die reichen Erfahrungen des Vortragenden auf diesem Gebiete in anschaulicher und überzeugender Weise schildert.

Milch.

In Milch von an Maul- und Klauenseuche erkrankten Kühen fand H. Kreis[1]) häufiger einen auffallend hohen Fettgehalt, welcher bis zu 11 Proc. betrug; ein Gehalt von 6 Proc. war gar nicht selten. P. Süfs[2]) empfiehlt zum Nachweise von Natriummonocarbonat und Natriumbicarbonat in der Milch einen Zusatz von 0,2 proc. alkoholischer Alizarinlösung, durch welchen sich, schon bei einem Gehalte von 0,1 g der genannten Carbonate in 100 ccm, Milch deutlich rosa färbt. Die Firma Joh. Greiner[3]) in München bringt ein neues Lactodensimeter in den Handel, das speciell für Käsereien, Milchuntersuchungen auf Milchleistung der Thiere und besonders auch für die Marktmilchcontrole bestimmt ist. Das Lactodensimeter hat neben der Scala des specifischen Gewichtes noch eine zweite Scala im gleichen Niveau, welche direct den Werth von $x = 26{,}65 \left(\frac{100 . s - 100}{s}\right)$ aus der Fleischmann'schen Trockensubstanzformel in pro Mille (Gramm) bis auf 0,25 pro Mille exact ablesen läfst (also bis auf 0,025 Proc.). Die Fleischmann'sche Trockensubstanzformel lautet bekanntlich in Procenten:

$$x = 2{,}665 \left(\frac{100 . s - 100}{s}\right) + 1{,}2 f,$$

1) Chem.-Ztg. 1900, S. 480. — 2) Pharm. Centralbl. 1900, S. 116. — 3) Chem.-Ztg. 1901, S. 265.

oder in pro Mille Gramm in Kilogramm ausgedrückt:

$$26,65\left(\frac{100.5-100}{s}\right)+12f.$$

Sie besteht also aus den zwei Summanden x und $12f$ (Procente Fettgehalt). Durch das neue Instrument wird man der umständlichen Berechnung von x aus dem specifischen Gewichte enthoben, vielmehr hat man nur x abzulesen und den zwölffachen Procentgehalt an Fett zu addiren, um die Trockensubstanz in Grammen zu erhalten.

Butter.

In holländischer Molkereibutter fand W. Kirchner[1]) auffallend niedrige Reichert-Meifsl'sche Zahlen, welche von 21,8 bis 22,1 in 14 Fällen schwankten.

A. Reinsch[2]) macht darauf aufmerksam, dafs die Sesamölreaction eines Butter-Margarinegemisches beim Aelterwerden der Mischung verschwinden kann. Nach seinen Versuchen scheint nicht das sogenannte Ranzigwerden der Grund des Verschwindens der Sesamölreaction zu sein, sondern die sogenannte talgige Veränderung der Speisefette, die zuweilen auftritt, wenn die Fette einige Zeit dem Lichte und der Luft ausgesetzt sind.

Ueber die chemisch-bacteriologische Untersuchung der in der Stadt Dorpat zum Verkauf gelangenden Kuhbutter macht B. Lorenz[3]) sehr interessante, umfangreiche Mittheilungen, auf welche an dieser Stelle leider nur verwiesen werden kann.

M. Siegfeld[4]) hat nachgewiesen, dafs Reichert-Meifsl'sche Zahlen unter 24 in vielen Theilen Deutschlands und anderer Länder zu gewissen Zeiten keine Ausnahme, sondern die Regel machen. Deshalb geht nach ihm die Beibehaltung der Grenzzahl 24 nicht an, ebenso verkehrt würde es aber sein, die niedrigste Reichert-Meifsl'sche Zahl, die in unverfälschter Butter gefunden wurde, als Grenzzahl aufzustellen. Nach Siegfeld mufs mit dem Principe der unter allen Umständen gültigen Grenzzahl gebrochen werden, und es müssen die zeitlichen und örtlichen Verhältnisse mehr Berücksichtigung finden.

Schweinefett.

Th. Geuther[5]) berichtet über eine Modificirung der Welmans'schen Reaction, für welche man das Reagens in folgender

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 1238. — [2]) Jahresber. d. chem. Unters.-Amtes Altona 1901, S. 10. — [3]) Apoth.-Ztg. 1901, S. 612. — [4]) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. 1901, S. 433. — [5]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1900, S. 328.

Weise darstellt. 5 g gepulvertes phosphormolybdänsaures Natrium werden mit 25 g Wasser übergossen und 30 g reine concentrirte Salpetersäure vom spec. Gew. 1,09 hinzugefügt und umgeschwenkt, bis Lösung erfolgt ist. Zur Ausführung der Reaction bringt man 5 g geschmolzenes und filtrirtes Schweineschmalz in ein Reagensglas, giebt 3 g Chloroform und 20 Tropfen Reagens hinzu. Man schüttelt sofort kräftig und beobachtet die innerhalb von zwei Minuten auftretende Färbung. Bei nur 5 Proc. Gehalt eines fetten Oeles tritt bestimmt innerhalb zwei Minuten eine dunkelgrüne Färbung auf. Ranziges Fett giebt eine ebenfalls nicht zu verkennende gelbgrüne Färbung.

Ueber den Nachweis von Pflanzenfetten in Thierfetten mittelst der Phytosterinacetatprobe lieferte A. Bömer [1]) Beiträge, auf welche an dieser Stelle nur verwiesen werden kann.

E. Ritter giebt ein Verfahren zur quantitativen Abscheidung von Cholesterin bezw. Phytosterin [2]).

Fleisch.

Die schon öfter in diesem Jahrbuche ventilirte Frage der Zulässigkeit des Zusatzes von Präservesalz zum Hackfleisch hat auch im Berichtsjahre nicht geruht. Ein Aufsatz A. Gärtner's [3]) behandelte die Frage: Bedingt der Zusatz von Präservesalz zum Hackfleisch eine Verfälschung im Sinne des §. 10 des Nahrungsmittelgesetzes? Die Frage wurde auf Grund eingehender Erwägungen bejaht. Bekanntlich ist ganz neuerdings im Deutschen Reiche ein vom 10. October 1902 gültiges Verbot des Zusatzes von Präservesalz zum Hackfleisch und anderen Fleischwaaren in den Ausführungsbestimmungen zum Fleischschaugesetz ergangen. Ein gleiches Verbot hat den Zusatz von Borsäure, Formaldehyd, Salicylsäure und chlorsauren Salzen betroffen.

Ueber die Einwirkung von Natriumsulfit auf den Fleischfarbstoff liegt noch eine Mittheilung von Janke [4]) vor. Auch er kommt zu dem Ergebnifs, dafs Natriumsulfit als Gift anzusehen sei, und dafs hiermit versetztes Fleisch trotz seiner frischen Farbe sehr wohl verdächtig und schädlich sein könne. Endlich sei Natriumsulfit auch die Eigenschaft als Conservirungsmittel abzusprechen. Trotzdem der Fäulnifsgeruch durch das Salz verdeckt werde, finde eine Hemmung des Bacterienwachsthums nicht statt.

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. von Nahrungs- u. Genufsm. 1901, S. 1070. — [2]) Chem.-Ztg. 1901, S. 872. — [3]) Zeitschr. f. Nahrungsmittelunters. 1901, S. 241. — [4]) Chem.-Ztg. 25, 794.

Zur quantitativen Bestimmung von Glykogen giebt G. Lebbin[1]) ein neues Verfahren an, welches aber von den von Pflüger und Nerking seiner Zeit beschriebenen Verfahren nur wenig abweicht; weitere Beiträge zur Glykogenbestimmung verdanken wir A. Bujard[2]) und J. Mayrhofer[3]).

Ueber den Borsäuregehalt des amerikanischen Trockenpökelfleisches und über das Verhalten von Borsäure, schwefliger Säure und künstlicher Farbstoffe in Dauerwurst hat E. Polenske[4]) im kaiserlichen Gesundheitsamte eingehende Untersuchungen angestellt.

Kaffee, Cacao.

Nach einer Mittheilung von Bertarelli sucht man geröstetem Kaffee eine gröfsere Menge Wasser einzuverleiben, indem man ihn in eine heifse Boraxlösung einweicht und dann freiwillig trocknen läfst. Derartig präparirter Kaffee soll 10 Proc. Feuchtigkeit enthalten, während in normal geröstetem Kaffee nur 4 bis 4,5 Proc. Wasser vorhanden sind.

Einen hohen Säuregehalt in Kaffeesurrogaten bis zu 4,6 Proc. als Schwefelsäure wies A. Lam[5]) nach. Die Surrogate waren bei hoher Temperatur unter Zusatz von Schwefelsäure gebrannt, um ein dunkleres Extract zu erhalten.

Zum Nachweis von Cacaoschalen in Cacao und Chokolade empfiehlt B. Fischer[6]) ein Verfahren, durch welches namentlich die Entfernung der bei der mikroskopischen Untersuchung störenden sauren Bestandtheile angestrebt wird.

Die Chokoladenmehle des Handels, welche zur Herstellung von Chokoladensuppen dienen, enthielten nach Beythien und Hempel (Zeitschr. f. Unters. von Nahrungsm. 1901, S. 23) mit Sandelholz gefärbte Gemische von Weizenmehl, Zucker und nur wenig Cacao.

Citronensaft.

Ueber Untersuchung und Zusammensetzung von Citronensäften, welche heute einen bedeutenden Verbrauchsartikel darstellen und deshalb häufig Gegenstand der Untersuchung werden, macht E. Späth[7]) umfassende Mittheilungen auf Grund einer ausgedehnten Versuchsreihe. W. Lohmann (Ber. pharm. Ges. 1901, S. 486) macht Mittheilungen über Unterscheidung von natürlichen und künstlichen Fruchtsäften, wozu auch E. Späth

---

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1900, S. 325. — [2]) Zeitschr. f. Unters. von Nahrungsm. 1901, S. 781. — [3]) Ibid. 1901, S. 1101. — [4]) Arbeiten aus dem kaiserl. Gesundheitsamte 17, 561, 568. — [5]) Chem.-Ztg. 1900, S. 286. — [6]) Jahresber. d. Unters.-Amtes in Breslau 1901, S. 34. — [7]) Zeitschr. f. Unters. von Nahrungs- u. Genufsm. 1901, S. 529.

(Zeitschr. f. Unters. von Nahrungsm. 1901, S. 920) sehr umfangreiche Arbeiten veröffentlicht.

Honig.

Amerikanischer Stärkezuckersyrup, welcher in der Schweiz zur Herstellung von Kunsthonig benutzt wird, enthält nach H. Kreis[1]) stets schweflige Säure und zwar in wechselnden Mengen bis zu 151 mg in 100 g.

E. Beckmann vervollständigte seine bereits früher erwähnten Mittheilungen über das Honigdextrin[2]).

Conserven.

Nach einer österreichischen Ministerialverfügung kann das Ministerium die Herstellung von Gemüseconserven im Fabrikbetriebe mit einem Kupfergehalte bis zum Maximum von 55 mg in 1 kg Gesammt-Conservemasse unter fallweise hinsichtlich der Ueberwachung des Betriebes zu bestimmenden Vorschriften gestatten, während bekanntlich im Deutschen Reiche die sogenannte Kupferung der Conserven durchweg verboten ist.

Wein.

Das neue Gesetz, betr. den Verkehr mit Wein; weinhaltigen und weinähnlichen Getränken vom 24. Mai 1901 ist am 1. October 1901 in Kraft getreten.

Zur Denaturirung von Tresterweinen hat L. Liebermann vorgeschlagen, solchen Weinen 1 g Phenolphtaleïn pro Hektoliter zuzusetzen. Es fragte sich nur, ob diese Menge Phenolphtaleïn für den Menschen schädlich sei. Zaltán v. Vámossy[3]) hat durch Untersuchungen erwiesen, dafs Phenolphtaleïn in dieser Verdünnung für den Organismus unschädlich ist.

Ueber die Bestimmung der flüchtigen Säuren in Wein hat A. Kleiber[4]) Versuche angestellt, nach welchen die Frage, ob im alkoholischen Destillate von 100 ccm Wein, nachdem der Alkohol darin bestimmt worden, die flüchtige Säure titrirt und das Doppelte des gefundenen Werthes als Essigsäure approximativ in die Analyse eingestellt werden könne, zu bejahen ist, wenn von 100 ccm Wein von 15° C. während ca. 20 Minuten 68 ccm abdestillirt werden. Jedoch soll man in den Fällen, wo der Essigsäuregehalt mit dem erlaubten Gehalte nahe zusammenfällt, stets noch eine Bestimmung nach der genauen Methode durch Destillation im Wasserdampfstrome ausführen.

Zur Bestimmung der Chloride im Weine empfiehlt der-

---

[1]) Chem.-Ztg. 1900, S. 979. — [2]) Zeitschr. f. Unters. von Nahrungsm. 1901, S. 1065. — [3]) Chem.-Ztg. 1900, S. 679. — [4]) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1901, S. 295.

selbe Verfasser die Mohr'sche Methode; nach der Volhard'schen Methode hat der Verfasser stets etwas zu niedrige Resultate erhalten. A. Hubert[1]) erhielt bei der Bestimmung des Extractes im Wein recht gute, constante Resultate, wenn er 5 ccm Wein, absorbirt durch mehrere Stücke sehr porösen Filtrirpapieres, in einem Uhrglase vier Stunden lang bei 50° im Vacuum verdampfte. Auch wässerige Glycerinlösungen, die unter gleichen Verhältnissen zur Verdampfung gebracht wurden, gaben ziemlich gut übereinstimmende Resultate. Der vorgeschriebene geringste Extractgehalt ist auf 1,6 Proc. nach den neuen weingesetzlichen Bestimmungen erhöht worden. Dagegen hat M. Bernard[2]) gefunden, dafs unzweifelhaft reiner elsässischer Naturwein nur 1,57 Proc. Extract besafs. Ein anderer elsässischer Wein besafs nach demselben Autor nur 0,935 Proc. Extractrest.

Nach R. Kunz[3]) findet sich Milchsäure entgegen der bisher gültigen Annahme auch in guten, nicht nur in verdorbenen Weinen. K. Windisch[4]) macht über fluorhaltige Moste und Weine spanischen Ursprungs Mittheilung. Der oft recht bedeutende Fluorgehalt war dem Moste zur Conservirung zugesetzt, machte aber die Gährung desselben unmöglich. Interessant sind auch die Angaben desselben Verfassers[5]) über das häufige Vorkommen von Borsäure in den Naturweinen des Jahres 1899.

Essig.

Der Gehalt an Essigsäure schwankte nach B. Fischer in Breslau zwischen 1,4 und 5,8 Proc. Eine örtliche Verordnung, die für den Essig einen Mindestgehalt von 4 Proc. Essigsäure vorschreibt, wird als ein Bedürfnifs bezeichnet.

Spirituosen.

Th. Wetzke[6]) verneint die schon öfter aufgeworfene Frage, ob die Furfurolreaction einen zuverlässigen Mafsstab für die Beurtheilung des Cognacs abgebe. E. Beckmann[7]) hat sein Verfahren zur Bestimmung des Fuselölgehaltes in alkoholischen Flüssigkeiten, welches auf der Esterificirung der Fuselöle durch salpetrige Säure beruht, wesentlich vervollkommnet.

Wasser.

Die früher in Aussicht genommene landesgesetzliche Regelung der Flufsverunreinigungen in Preufsen ist, wie es scheint, vor-

---

[1]) Chem.-Ztg., Rep. 1900, S. 168 aus Revue gén. Chim. et appliq. 1900, S. 374. — [2]) Pharm. Ztg. 1901, S. 171. — [3]) Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungsm. 1901, S. 673. — [4]) Ibid. 1901, S. 961. — [5]) Ibid. 1901, S. 625. — [6]) Zeitschr. f. öffentl. Chemie 1901, S. 11. — [7]) Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungsm. 1901, S. 1059.

läufig fallen gelassen, dagegen sind in einer Allgemeinen Verfügung, betreffend die Fürsorge für die Reinhaltung der Gewässer vom 20. Februar 1901 Grundsätze aufgestellt, womit eine wichtige Frage der öffentlichen Gesundheitspflege wesentliche Förderung erfahren hat. Zur Bestimmung der organischen Substanz in stark verunreinigten Wässern bedient sich König[1]) nicht der Kaliumpermanganatmethode, welche viele Fehlerquellen einschliefst, sondern bestimmt direct die Menge des organischen Kohlenstoffs durch Oxydation zu Kohlensäure und Wägung derselben.

---

[1]) Zeitschr. f. Unters. v. Nahrungsm. 1901, S. 193.

Agriculturchemie.

Von

A. Morgen und **W. Zielstorff.**

Biographisches. Im Berichtsjahre hat unsere Wissenschaft durch den Tod hervorragender Forscher schwere Verluste erlitten.

Am 9. Januar starb in München Professor Dr. Ewald Wollny. Am Grabe hat Professor Dr. Soxhlet die Thätigkeit und das Hauptarbeitsfeld des Verstorbenen mit folgenden treffenden Worten gezeichnet: „Wollny's klarer, durch eine mehrjährige landwirthschaftliche Praxis geschärfter Blick erkannte aber bald, dafs die Lebensbedingungen der Pflanze nicht allein in der günstigen chemischen Zusammensetzung des Bodens zu suchen seien, sondern dafs auch das Gefüge des Bodens und dessen Verhalten zu Wasser, Wärme und Luft gleichwerthige Fruchtbarkeitsfactoren seien, ohne deren genauere Kenntnifs unser landwirthschaftliches Wissen Stückwerk bleiben müsse. Er hat der Agriculturchemie die Agriculturphysik an die Seite gestellt, eine neue angewandte Wissenschaft geschaffen und sie mit den Ergebnissen seiner eigenen Arbeiten so ausgestattet, dafs sie heute einen der wichtigsten Theile der wissenschaftlichen Grundlagen des Ackerbaues bildet." Neben anderen sind die hauptsächlichsten Arbeiten Wollny's in den von ihm begründeten „Forschungen auf dem Gebiete der Agriculturphysik" niedergelegt.

Am 19. October starb in Giefsen Dr. Max Märcker, Geh. Reg.-Rath, ordentlicher Professor an der Universität und Vorsteher der agriculturchemischen Versuchsstation Halle a. S. In ihm hat die Agriculturchemie einen ihrer hervorragendsten Vertreter verloren. Märcker's Thätigkeit umfafste das ganze Gebiet der Agriculturchemie einschliefslich der landwirthschaftlichen Nebengewerbe. Die Zahl seiner Publicationen ist eine aufserordentlich grofse. Seine Arbeiten auf dem Gebiete der Spiritusfabrikation,

ferner zur Ausbildung der Feldversuche sowie zur Ausbildung analytischer Methoden sind als bahnbrechend zu bezeichnen. Charakteristisch für Märcker's Thätigkeit war sein von bestem Erfolg gekröntes Bestreben, ein festes Band zwischen Wissenschaft und Praxis zu knüpfen; durch Wort und Schrift verstand er es, wie selten einer, den praktischen Landwirthen die Resultate wissenschaftlicher Forschungen zugänglich zu machen, sie für seine Ideen zu interessiren und zur Mitarbeit heranzuziehen. Die Frucht dieser Bestrebungen waren die in gröfstem Umfange lange Jahre hindurch in der Provinz Sachsen unter Märcker's Leitung und Mitwirkung von Landwirthen ausgeführten Feldversuche über Düngung und Sortenauswahl, denen sich später praktische Fütterungsversuche anschlossen. Den regen Verkehr mit der Praxis hielt Märcker besonders auch durch fleifsigen Besuch landwirthschaftlicher Vereine aufrecht, in denen er während seiner 30jährigen Thätigkeit an der Versuchsstation Halle über 1000 Vorträge gehalten hat, durch welche er belehrend und anregend wirkte, aber, wie er selbst oft betont hat, auch seinerseits Anregung empfing. Nicht minder bedeutend wie als Forscher war Märcker als Lehrer. Begabt mit einem eminenten Rednertalent, verstand er es, seine Zuhörer nicht nur zu interessiren, sondern geradezu zu begeistern. Die Zahl derer, die Märcker in die Wissenschaft eingeführt hat, zählt nach vielen Tausenden.

Nach langem, schwerem, mit grofser Willenskraft getragenem Leiden starb am 8. December Professor Dr. Henry Settegast, Director des landwirthschaftlichen Instituts der Universität Jena; einen besonderen Werth legte der Verstorbene darauf, nicht nur der Landwirthschaft als Forscher und Docent zu dienen, sondern die Ergebnisse exacter und wissenschaftlicher Forschungen auch den breiteren Kreisen der praktischen Landwirthe zugänglich zu machen.

Atmosphäre und Wasser.

Die in grofser Anzahl ausgeführten Wetterschiefsversuche haben insofern eine Aenderung erfahren, als man sich in neuerer Zeit statt der Kanonen und Böller der Raketen bediente, so auch bei dem am 15. Juni abgehaltenen Colmarer Wetterschiefsversuch [1]); hatte doch Dr. Vidal in Frankreich die Erfahrung gemacht, dafs die Wirkung der Raketen gegenüber den anderen Geschossen eine bessere sei, wobei nach den Beobachtungen von Oekonomierath Oberlin es darauf ankam, die Ladung aus einem heftig erschütternden Sprengmaterial herzustellen. Immerhin ist diese Frage

[1]) Fühling's landw. Zeitg. 1901, Heft 15.

für die Praxis noch nicht als gelöst zu betrachten, und es bedarf noch weiterer Versuche.

Untersuchungen über Drainagewasser hat Oberamtmann Creydt-Harst[1]) in Gemeinschaft mit Seelhorst hauptsächlich deswegen ausgeführt, um zu entscheiden, ob durch die Abführung des Drainagewassers dem Boden Düngerbestandtheile in erheblicher Menge entzogen würden. Die Versuche, die besonders insofern werthvoll sind, als sie ein ganzes Jahr hindurch fortgesetzt wurden, haben nun einen zahlenmäfsigen Beleg dafür geliefert, dafs bei strömendem Grundwasser die Stickstoffverluste auch auf schwerem Boden nennenswerthe sind, dementsprechend sind die zu verabreichenden Stickstoffgaben nach Möglichkeit der Vegetation anzupassen. Eine Auswaschung an Kali und noch weniger an Phosphorsäure kommt kaum in Betracht.

Die Abwässerreinigung[2]) in England ist bereits seit vielen Jahren Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Eine im Jahr 1857 eingesetzte Commission kam auf Grund achtjähriger Beobachtung dahin, dafs die rationellste Abwässerreinigung durch Rieselfelder zu erzielen sei. Die Verhältnisse haben nun aber im Laufe der Jahre sich insofern verändert, als Rieselfelder speciell in den Industriecentren nicht immer zu beschaffen sind, andererseits auch die bereits vielfach gewonnenen bacteriologischen Erfahrungen mit heranzuziehen sind, und so sind daher eine gröfsere Anzahl Reinigungsmethoden, zehn an der Zahl, eingehend geprüft worden. Endgültig eine als die empfehlenswerthe hinzustellen, hat sich die Commission bisher noch nicht entscheiden können. Jedenfalls lassen sich nach den bisherigen Untersuchungen die Abwässer so weit reinigen, dafs sie keine lästigen Verunreinigungen mehr verursachen.

Boden.

In Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten über Zersetzung und Umsetzung im Boden haben Krüger und Schneidewind[3]) gefunden, dafs eine Strohdüngung auch auf freiem Felde eine verminderte Stickstoffaufnahme zur Folge hat. Dieser schädigende Einflufs auf die Stickstoffaufnahme ist gröfstentheils auf eine Eiweifsbildung, also ein Festlegen der löslichen Stickstoffverbindungen, zurückzuführen. Die bisher gebräuchlichen Ausdrücke, Denitrification oder Salpeterzersetzung, sind nicht correct; es sind diese Vorgänge vielmehr als Zersetzung und Umsetzung der löslichen Stickstoffverbindungen zu bezeichnen, besonders der Amide und der Ammoniak-

[1]) Journ. f. Landwirthsch. 1901, S. 251 ff. — [2]) Chem.-Ztg. 1901, Nr. 65. — [3]) Landw. Jahrb. 1901, S. 633 ff.

salze; letztere werden theilweise auch ohne Gegenwart von frischem organischen Dünger in Eiweifs umgewandelt, worauf unter Umständen ihre geringe Wirkung zurückzuführen ist.

Die Arbeit der Bacterien im Boden und im Dünger bespricht Behrens[1]) in einem Vortrag zu Eisenach: Redner wendet sich zunächst dem Boden zu als Träger der Bacterien und anderer Mikroorganismen, sodann der Arbeit der Bacterien im Stallmist, sowie endlich den verschiedenen Formen der Bindung des atmosphärischen Stickstoffs im Boden.

Einen interessanten Beitrag zu dem eben Gesagten liefert eine Arbeit von J. Kühn[2]) über Assimilation des freien Stickstoffs durch Bodenbacterien ohne Symbiose mit Leguminosen. Auf dem Versuchsfelde des landwirthschaftlichen Instituts in Halle ist seit 1878 ein statischer Versuch durchgeführt, bei dem unter Anderem auch die Einfelderwirthschaft vertreten ist. Auf den Parcellen derselben folgt von Beginn dieser Versuche an Winterroggen auf Winterroggen; einige Parcellen haben nun während dieser ganzen Zeit, also zwei Jahrzehnte, keinerlei Stickstoffdüngung erhalten, trotzdem sind die gewonnenen Erträge als verhältnifsmäfsig hohe zu bezeichnen. Eine bacteriologische Untersuchung des Bodens ergab, dafs nicht unbeträchtliche Mengen von elementarem Stickstoff assimilirt werden konnten. Weitere Forschungen werden über diese wichtige Frage noch näheren Aufschlufs bringen und speciell auch die Beziehungen dieser Mikrobenthätigkeit zu dem mit „Gare" bezeichneten Zustand des Ackerbodens klar legen.

Hauptthätigkeit der landwirthschaftlichen Bacteriologie wird es sein, günstig wirkende Bacterien im Dünger und Boden zu fördern, schädliche zu hemmen und zurückzuhalten; dies Ziel ist zu erreichen einmal durch Zusatz von Reinculturen der günstigen Organismen oder auch dadurch, dafs wir uns in der Praxis der von Winogradsky mit so grofsem Geschick gehandhabten electiven Cultur bedienen.

Das Walzen übt nach Seelhorst[3]) insofern auf den Stand des Getreides einen günstigen Einflufs aus, als es dem Lagern (Umsinken der Halme) entgegentritt; durch die Compression kann allerdings die Thätigkeit des Bodens eine geringere werden und einen beträchtlichen Ernteausfall zur Folge haben; diesem kann wieder durch Chilikopfdüngung entgegen gewirkt werden. Arnstadt[4]), der gleichfalls, um Lagerfrucht zu vermeiden, die hohe Bedeutung des Walzens anerkennt, berücksichtigt noch weitere Factoren, wie rechtzeitige Aussaat, entsprechende Anwendung von Düngemitteln in richtigem Verhältnifs der Nährstoffe, zusagende Formen u. s. w.

---

[1]) Arbeiten d. Deutsch. Landw.-Ges. 1901, Heft 64. — [2]) Fühling's landw. Zeitg. 1901, Heft 1. — [3]) Journ. f. Landw. 1901, Heft 1. — [4]) Fühling's landw. Zeitg. 1901, Heft 10.

Düngung.

Kali. Bereits seit Jahren machte sich in den landwirthschaftlichen Kreisen das Bedürfnifs geltend, neben den Rohkalisalzen hochprocentige Düngesalze zu haben und zwar zu einem Preise, der unter gewissen Verhältnissen mit dem der Rohkalisalze concurriren könnte. Das Verkaufssyndikat der Kaliwerke kam diesem gerechtfertigten Wunsche entgegen und bot im Januar 1899 hochprocentige Düngesalze, 20 bis 40 Proc. Kali enthaltend, an. Bereits in den früheren Jahren waren von einigen Versuchsstationen vergleichende Versuche über die Wirkung der verschiedenen Kalisalze angestellt worden; diese sind in Folge der jetzt günstigen Preise für hochprocentige Salze auf breiter Basis sowohl von den Versuchsstationen, wie von einer grofsen Anzahl praktischer Landwirthe auf Veranlassung der Deutschen Landwirthschaftsgesellschaft fortgesetzt und von Märcker[1]) zusammengestellt und geordnet worden. Aus den Ergebnissen läfst sich zunächst noch kein allgemeiner Schlufs über den unbedingten Vorzug des einen oder des anderen Salzes ziehen: Kainit enthält auf 100 Theile Kali 250 Theile Chlor und 160 Theile Natron; 40 proc. Düngesalz auf 100 Theile Kali 120 Theile Chlor und 40 Theile Natron. Die Wirkung dieser Nebensalze, die eine günstige wie ungünstige sein kann, ist wohl zu berücksichtigen: dementsprechend wirkt Kainit günstig auf leichtem Boden dadurch, dafs eine Verbesserung der mechanischen Beschaffenheit eintreten kann; bei besonders natronbedürftigen Pflanzen durch Zufuhr der nöthigen Natronmengen; des Weiteren können die Natronsalze Bodenkali lösen, theilweise vielleicht auch die Functionen des Kali übernehmen — dies wird allerdings von manchen Forschern bestritten —, sie wirken also kalisparend. Das 40 proc. Düngesalz ist am Platze auf schwerem Boden, wo Zufuhr gröfserer Mengen Nebensalze schädlich ist; enthalten doch gleiche Mengen 40 proc. Kalisalz und Kainit Nebensalze im Verhältnifs 1 : 6,6. — Ferner ist die Empfindlichkeit der Pflanzen gegen Chlor zu berücksichtigen; besonders empfindlich gegen Chlorverbindungen sind Möhre und Kartoffel; die Hoffnung, in dem 40 proc. Düngesalze ein Mittel gefunden zu haben, welches den Stärkegehalt der Kartoffel nicht erniedrigt, hat sich leider noch nicht erfüllt. Immerhin hat sich das 40 proc. Düngesalz im ersten Jahre seiner Anwendung wohl bewährt und kann unter Berücksichtigung der oben angeführten Punkte speciell dort angewandt werden, wo die Preisverhältnisse es als vortheilhaft erscheinen lassen.

Auf ein neues kalihaltiges Düngemittel, welches aus der

---

[1]) Arbeiten d. Deutsch. Landw.-Ges., Heft 56.

Flugasche von Steinkohlenfeuerung hergestellt und mit anscheinend gutem Erfolg speciell in Westfalen und am Niederrhein angewandt wird, macht Geh. Rath König-Münster[1]) aufmerksam; dasselbe kommt in seinem Kaligehalt fast dem Kainit gleich — 8,6 bis 10,3 proc. Kali — und enthält aufserdem noch Kalk und etwas Phosphorsäure. Das Kali ist wasserlöslich, pflanzenschädliche Substanzen sind nicht nachweisbar, so dafs seiner Verwendung nichts im Wege steht. Die Production hängt natürlich von der verwendeten Steinkohle ab; jedenfalls deckt erstere vollständig den Kalibedarf der dortigen Gegend; hauptsächlich wird dasselbe für Heidesand und Moorböden in Betracht kommen, die für eine Kalidüngung besonders dankbar sind; natürlich ist hier wegen der schwankenden Zusammensetzung des Materials eine feste Garantie unerläfslich.

Phosphorsäure. Bereits durch frühere Versuche haben Kellner und Böttcher[2]) den Nachweis erbracht, dafs die Wirkung der Knochenmehlphosphorsäure in der Hauptsache von zwei Factoren abhängig ist, einmal von dem Kalkgehalt des Bodens, sodann auch von der Vegetationsdauer; die schwerlösliche Knochenmehlphosphorsäure bedarf, um ihre ganze Wirksamkeit entfalten zu können, längerer Zeit, eignet sich daher hauptsächlich zur Herbstdüngung; dementsprechend mufste sie bei Frühjahrsanwendung geringere Wirkung zeigen; diese betrug, zunächst ohne Kalk, im Vergleich zu Thomasmehl resp. Superphosphat = 100, etwa 43, gegen 60 bis 64 der Herbstdüngung. Kalk drückte im Frühjahr bei allen Phosphaten die Erträge herunter; bei dem Superphosphat und Thomasmehl war dies im Herbst nicht der Fall.

Die Ertragsverminderung durch Beigabe von Kalk war bei den beiden ersteren Phosphaten verhältnifsmäfsig gering, gröfser wiederum beim Knochenmehl, weil dessen schwer lösliche Phosphorsäure der Humussäuren des Bodens zur Lösung bedarf, die durch den Kalk neutralisirt und damit unwirksam werden. Der scheinbare Widerspruch im Verhalten des Kalkes gegenüber Superphosphat resp. Thomasmehl im Frühjahr und Herbst erklärt sich folgendermafsen: Die wasserlösliche Phosphorsäure und ähnlich auch die citronensäurelösliche gehen im Boden in einen wasserunlöslichen Zustand über, der Umwandlungsprocefs wird durch Kalk begünstigt; dementsprechend sind im Frühjahr für die Pflanze auf nicht gekalktem Boden die Verhältnisse insofern günstiger, als die Umwandlung der Phosphorsäure langsamer vor sich geht, und mehr wirksame Phosphorsäure ihr zur Verfügung steht; anders wird im Herbst, wo der Bedarf der Pflanze erst nach einiger Zeit sich geltend macht, der Umwandlungsprocefs der wasserlöslichen Phosphorsäure

[1]) Deutsche Landw. Presse 1901, Nr. 69. — [2]) Ibid. 1901, Nr. 23/24.

einen gewissen Abschlufs erreicht haben, gleichgültig, ob neben den reactionsfähigen Bodenbestandtheilen noch eine Kalkbeigabe erfolgt ist.

Gelegentlich eines Schäferei-Congresses in Amerika [1]) wurde darüber debattirt, ob eine Thomasmehldüngung auf Wiesen von schädlichem Einflufs für die darauf weidenden Thiere sei; waren doch des Oefteren eine gröfsere Anzahl Thiere eingegangen, für deren Todesursache man sonst keine genügende Erklärung hatte. Um nun über eine etwaige schädliche Wirkung des Thomasmehls Aufschlufs zu erhalten, wurden Thiere auf gedüngten und ungedüngten, eingezäunten Parcellen gehalten, des Weiteren erhielt ein Schaf wie ein Lamm im Futter eine directe Beigabe von Thomasmehl, das Schaf in neun Wochen etwa 500 g, das Lamm in drei Wochen etwa 100 g, also Mengen, die beim Weidegang die Thiere niemals aufnehmen werden; in allen Fällen war niemals eine schädigende Wirkung des Thomasmehls beobachtet worden. Für die Versuche war ein niedrigprocentiges Muster, arsenfrei, mit Rücksicht darauf gewählt worden, um zu sehen, ob die in demselben in gröfserer Menge enthaltenen Nebenbestandtheile ungünstig wirken könnten.

Ueber den relativen Werth von verschiedenen Phosphaten berichtet Prianischnikow [2])-Moskau und zwar unter besonderer Berücksichtigung 1. der Eigenschaften des Düngestoffes selbst, 2. der Eigenschaften des Bodens, welcher als Vermittler zwischen Düngung und Pflanze auftritt, und 3. der Beschaffenheit der Pflanze. Gerade diese letzten beiden Punkte sind bis jetzt noch verhältnifsmäfsig wenig beachtet worden; ältere Versuche liegen von Dyer und Czapek vor, in welchen der Säuregrad der Wurzel untersucht wurde. Nach den Untersuchungen von Prianischnikow müssen wir unterscheiden zwischen Pflanzen, denen die Phosphorsäure der Phosphorite fast unzugänglich ist (hierher gehören die Cerealien), und andererseits solchen mit energischer Absorptionsfähigkeit ihrer Wurzeln, wie Buchweizen, Lupine, Erbse, Senf. Für die mit verschiedenen Bodenarten angestellten Versuche kommen vier Grundfälle in Betracht:

A. Keine Art von Phosphat-Dünger wirkt auf eine Cultur; dies findet statt in dem Falle, wenn der Boden reich an Phosphorsäure in leicht assimilirbarer Form ist.

B. Lösliche Phosphorsäure der Düngemittel wirkt auf Cerealien, aber nicht auf Buchweizen, Lupine u. s. w.; dies bedeutet, dafs der Boden wenig leicht assimilirbare Phosphorsäure enthält, dafs sie aber in den Elementen des „Bodenreichthums“ stark vertreten

---

[1]) Deutsche Landw. Presse 1901, Nr. 8. — [2]) Landw. Versuchsstat. 1901, 56.

ist. Phosphorit wirkt in solchen Fällen gar nicht, weil der Boden ohnedies viel apatitähnliche Verbindungen enthält.

C. Lösliche Phosphorsäure des Düngers wirkt auf alle Pflanzen, der Phosphorit jedoch nur auf Buchweizen, Lupine und ähnliche Culturen: dieses weist darauf hin, dafs dem Boden im Allgemeinen Phosphorsäure mangelt, derselbe aber keine sauren Eigenschaften besitzt.

D. Alle Phosphate (auch der Phosphorit) wirken auf alle Culturen; offenbar hat der Boden bei allgemeinem Mangel an Phosphorsäure klar ausgesprochene saure Eigenschaften.

Endlich wurde der Einflufs von Ammoniaksalzen auf die Ausnutzung der Phosphate geprüft; die Daten der Ernte sprechen dafür, dafs ein theilweiser Ersatz des Salpeterstickstoffs durch Ammoniakstickstoff die Phosphoritphosphorsäure dem Hafer völlig zugänglich machte. Zur Klärung dieser interessanten Frage wären weitere Versuche nöthig, vielleicht in der Weise, dafs man auch andere „physiologisch saure“ Salze — wie diese von Adolf Mayer genannt worden sind — mit zur Untersuchung heranziehen würde.

Kalk. Als eine belästigende Beigabe des Scheideschlamms, der bei der Rohzuckerfabrikation als Abfallproduct gewonnen wird und zu Düngezwecken dient, wurde der hohe Wassergehalt, etwa 50 Proc., empfunden; diesem Uebelstande abzuhelfen hat Gustav Gropp [1])-Miczyschowo ein Verfahren erfunden und sich patentiren lassen: Er mischt den Scheideschlamm mit Aetzkalk, bindet so das Wasser, erhöht den Kalkgehalt und schützt die Waare vor Fermentation, welche bei dem meist in Haufen gelagerten nassen Scheideschlamm nicht zu vermeiden ist.

Bei der aufserordentlich wichtigen Rolle, welche der Kalk im Boden spielt, ist es für den Landwirth von grofsem Werth, möglichst genau über seine Kalkvorräthe, soweit dieselben im Boden enthalten sind, oder ihm sonst in Form von Mergellagern zur Verfügung stehen, orientirt zu sein. Die Untersuchungen an Versuchsstationen, welche ja stets darüber Aufschlufs geben, sind oft vielleicht unbequem. Mit Rücksicht hierauf hat Passon [2]) einen handlichen Apparat construirt, mit Hülfe dessen man leicht den Gehalt an kohlensaurem Kalk in Erden, Mergel u. s. w. bestimmen kann, und der deswegen hier erwähnt sein mag. Zur genaueren Bestimmung ist der Apparat allerdings nicht brauchbar; zur Orientirung darüber, ob ein Boden kalkhaltig ist oder nicht, genügt er aber.

Stickstoff. Schwefelsaures Ammoniak und Chilisalpeter in ihrer Wirkung als stickstoffhaltige Düngemittel sind wiederum Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, die

---

[1]) Deutsche Landw. Presse 1901, Nr. 6. — [2]) Illustr. landw. Zeitg. 1901, S. 665.

jedoch im Wesentlichen etwas Neues nicht ergeben haben. Märcker[1]) hat sich veranlafst gesehen, alles hierauf Bezügliche zusammenzustellen und einer sachlichen Besprechung zu unterziehen.

Derselbe Forscher, der einen besonderen Werth darauf legte, stets mit den Landwirthen in inniger Berührung zu bleiben, ist diesem seinem Princip bis an sein Lebensende treu geblieben. Diesen Bestrebungen entstammen kleinere werthvolle Abhandlungen[2]) aus den verschiedensten Gebieten, so über die „Art, Form und Zeit der Anwendung der künstlichen Düngemittel"; „Ueber zweckmäfsige Mafsnahmen bei einem entstehenden Futter- und Strohmangel"; „Welche Weizen- und Roggensorten verdienen für die Herbstbestellung vorzugsweise Berücksichtigung? u. s. w." Auf diese Aufsätze sei hiermit hingewiesen.

Das seiner Zeit mit aufserordentlicher Reclame in den Handel gebrachte Alinit ist wiederum einer eingehenden Prüfung von Schulze-Marburg[3]) unterzogen worden. Aber auch diese Versuche lassen erkennen, dafs irgend eine in der deutlichen und zweifellosen Erhöhung der Ernte zum Ausdruck kommende Wirkung nicht beobachtet werden konnte, und damit sind diese Resultate nicht in Einklang zu bringen mit den Angaben Stocklasas, besonders auch denjenigen der Sicherstellung der Alinitwirkung durch Zusätze geeigneter Kohlehydrate; ebenso wenig war mit Hülfe der chemischen Untersuchung weder in den Nährlösungen noch in den mit Pflanzen bestandenen Böden eine Stickstoffanreicherung in Folge der Impfung mit den Alinitbacillen bezw. eine Stickstoffassimilation durch dieselben nachweisbar.

Bei der immer gröfser werdenden Anwendung, welche der Schwefel zur Bekämpfung der Oïdiumkrankheit gefunden hat, ist es werthvoll, alles hierauf Bezügliche, wie die Wirkungsweise, Untersuchung und Beschaffenheit desselben, übersichtlich zusammengestellt zu wissen, wie dies Windisch[4]) gethan hat. Von den verschiedenen Hypothesen, betreffend die Wirkungsweise des Schwefels gegenüber dem Oïdium, dürfte diejenige am wahrscheinlichsten sein, wonach neben der rein mechanischen Wirkung die Entstehung der schwefligen Säure aus dem Schwefel als Hauptwirkungsfactor in Betracht kommt; hieraus ergiebt sich, dafs der Weinbergschwefel von möglichst feiner Mahlung sein mufs. Die analytische Methode der Ausmittelung dieses Feinheitsgrades nach Chancel ist eine rein conventionelle und nur die strenge Innehaltung der Vorschrift giebt übereinstimmende Resultate. Von den verschiedenen Sorten, die als gemahlener, sublimirter und

---

[1]) Illustr. landw. Zeitg. 1901, Nr. 23. — [2]) Ibid. 1901. — [3]) Landw. Jahrb. 1901, S. 319 ff.; vergl. auch dieses Jahrb. 10 (1900), 285. — [4]) Landw. Jahrb. 1901, S. 447 ff.

gefällter Schwefel in den Handel kommen, ist auf Grund vielfacher Erfahrungen der ersteren der Vorzug zu geben. Der Verband landwirthschaftlicher Versuchsstationen, der neben rein wissenschaftlichen Arbeiten auch die verbandsseitig anerkannten analytischen Methoden gemeinsamer Prüfung unterzieht, hat in seiner Sitzung in Berlin im Februar 1901 eine aus den Herren Prof. Dr. Halenke, Wortmann und Herfeldt bestehende Commission ernannt, um eine einheitliche Untersuchungsmethode für gemahlenen Schwefel auszuarbeiten.

Pflanzenphysiologie.

Dafs die Empfindlichkeit der höheren Pflanzen gegen sehr schwache Dosen giftiger Substanzen (Metallsalze) eine aufserordentlich grofse ist, weist Henry Coupin[1]) nach. Hieraus erklärt es sich auch, dafs man in gewöhnlichem destillirten Wasser, dem nur Spuren Kupfer, von den Destillirblasen herrührend, anhaften, Keimpflanzen nicht zur Entwickelung bringen kann. Diese Versuche wurden bestätigt durch Beobachtungen, welche Dafert[2]) bei Quecksilbervergiftung grüner Pflanzen gemacht hat.

Die zur Zeit geltenden Sätze, wie sie von Nobbe festgestellt sind, dafs für die Buchweizenpflanze 1. Chlorkalium die beste Form der Kalisalze ist, und dafs 2. Chlor für den normalen Stoffwechsel dieser Pflanze nöthig ist, sind von Adolf Mayer[3]) einer kritischen Untersuchung unterzogen worden. Der Satz Nobbe's von der Unentbehrlichkeit des Chlors für den Buchweizen hat eine beschränkte Bedeutung und ist für die Praxis von nur geringem Werth; andererseits finden die Nobbe'schen Versuche, wonach das Chlorkalium für den Stärketransport in der Pflanze eine Rolle spielt, auch hier wiederum eine Bestätigung.

Inwieweit verschiedene Impfstoffmengen auf die Knöllchenbildung und den Ertrag der Leguminosen von Einflufs sind, ist von Nobbe und Hiltner[4]) dahin beantwortet worden, dafs die Menge des Impfstoffes innerhalb der Grenzen von 1 : 1000 keinen Einflufs auf die Wirkung ausgeübt hat; jedenfalls gehen die geringen Abweichungen in der Ernte keineswegs mit den Impfstoffmengen parallel. Wenngleich nun in Folge dessen die fabrikmäfsig hergestellte Nitraginmasse eine hundertfache Verdünnung erlaubt, ohne den Erfolg zu schmälern, dürfte dies doch insofern nicht rathsam sein, da die Verhältnisse in der Ackererde im Vergleich zu denen im sterilisirten Sandboden ungünstiger sind.

---

[1]) Compt. rend. de l'acad. des sciences 1901, **132**, 645. — [2]) Zeitschr. f. d. landw. Versuchswesen in Oesterreich 1901, S. 1. — [3]) Journ. f. Landw. 1901, **49**, 41. — [4]) Landw. Versuchsstat. 1901, **50**, 141 ff.

Die Frage, ob die Bildung der Eiweifsstoffe in der Pflanze durch vermehrte Stickstoffdüngung beliebig gesteigert werden kann, ist von Adolf Mayer[1]) dahin beantwortet worden, dafs dies nicht der Fall ist, sondern hier sehr bald eine gewisse, nahe liegende Grenze erreicht ist. Die Lösung der Stickstofffrage, soweit dies nicht bereits durch die Hellriegel'schen Entdeckungen geschehen ist, liegt also hauptsächlich auf dem Gebiete der Verbilligung des Stickstoffrohmaterials; dies ist um so wichtiger, da die Salpetervorräthe nicht unerschöpflich sind.

Ueber die bereits vielfach ventilirte Frage, ob bei Lichtabschlufs in den Pflanzen sich Eiweifsstoffe bilden, ist, bezugnehmend auf E. Schulze's Arbeiten, von Iwanoff[2]) ein Beitrag geliefert worden, wonach eine bedeutende Zunahme des Proteïngehaltes im Dunkeln nur dann wird zu erzielen sein, wenn die Zusammensetzung der betreffenden Objecte eine besonders günstige ist, d. h. wenn dieselben neben wenig Eiweifsstoffen nicht nur viel Amide, sondern auch beträchtliche Mengen leicht verwendbarer Kohlehydrate besitzen.

In Ergänzung früherer Arbeiten hat E. Schulze[3]) einige weitere Coniferensamen auf ihre Zusammensetzung hin untersucht. In der Qualität ihrer Bestandtheile zeigen dieselben keine grofsen Unterschiede, anders jedoch in der Quantität; auch hier zeigt sich wieder, dafs die Bestimmung der Rohfaser und der stickstofffreien Extractstoffe kein rechtes Bild von der Zusammensetzung giebt, sondern dafs es besser wäre, diese zu trennen in:

a) in Wasser lösliche Stoffe,
b) Stärkemehl,
c) in Wasser, Malzextract und Aether unlösliche Stoffe.

Kerne und Schalen sind getrennt zu untersuchen, nur dadurch erhält man den richtigen Aufschlufs über die wirkliche Zusammensetzung. Natürlich können derartige detaillirte Untersuchungen vorläufig nur bei wissenschaftlichen Arbeiten zur Ausführung kommen, während bei der Futtermittelcontrole vorläufig noch die vereinbarte Weender Methode beizubehalten ist.

Derselbe Forscher[4]), der sich eingehend mit der Bildungsweise des Asparagins in den Pflanzen und zwar besonders in den keimenden beschäftigt hat, betont, dafs hierbei gleichzeitig die Entstehung etwaiger anderer, neben demselben sich vorfindender Amidverbindungen zu berücksichtigen sei; hierzu ist also nöthig, die mit dem Keimungsvorgang verbundene Eiweifszersetzung zu erforschen; letztere ist eine hydrolytische Spaltung, in ihrem Wesen

[1]) Landw. Versuchsstat. 1901, 50, 453 ff. — [2]) Ibid. 1901, 50, 78 ff. — [3]) Ibid. 1901, 50, 267 ff. — [4]) Landw. Jahrb. 1901, S. 287 ff.

und Producten der Zersetzung gleichend, welche die Eiweifsstoffe bei Einwirkung von Trypsin oder beim Erhitzen mit Säuren erleiden. Des Weiteren ist die Anhäufung des Asparagins in den Keimpflanzen als eine Folge der Umwandlungen anzusehen, denen ein grofser Theil der primären Eiweifszersetzungsproducte im Stoffwechsel der Pflanze unterliegt. Diese Vorgänge, wie dieselben sich im pflanzlichen Protoplasma vollziehen, in eine chemische Formel zu bringen, ist zunächst jedoch noch nicht möglich.

In seinen Untersuchungen über Samenfarbe und Samenschwere in einzelnen Köpfen bei Rothklee kommt Fruwirth[1]) zu dem Resultat, dafs das Vorherrschen einer Farbenrichtung in einem Kopfe in erster Linie von der Abstammung der Pflanze aus einem Samen von bestimmter Farbe bestimmt wird, und dafs die dunkelvioletten Samen eines Kopfes durchschnittlich schwerer sind als die scheckigen, und diese durchschnittlich schwerer als die mehr lichten desselben Kopfes.

Speciell die Gerste ist im verflossenen Jahre Gegenstand eifriger Bearbeitung von Vaňha[2]) gewesen; so liegen Vegetationsversuche vor, in welchen der Einflufs der einzelnen Nährstoffe auf die Gestaltung und Abänderungen der Wertheigenschaften dieser Pflanze geprüft sind, weitere Versuche, um den Einflufs verschiedener mechanischer Beschaffenheit desselben Bodens auf die Gerste festzustellen, und endlich ist auch der Standraum berücksichtigt worden. Diesen schliefsen sich noch einige von Grofs[3]) ausgeführte Züchtungsversuche sowie Gerstensortenanbauversuche an.

Thierphysiologie.

Die Anschauungen über die Art und Weise der Resorption der Fette im Darmcanal gehen noch immer aus einander. Pflüger[4]), welcher bekanntlich die Ansicht vertritt, dafs die Fette nur in Form solcher Verbindungen resorbirt werden, welche in den im Verdauungstractus vorhandenen Flüssigkeiten löslich sind, bringt in mehreren Arbeiten weitere Belege zur Stütze seiner Anschauung. Aber auch von den Vertretern der Ansicht, dafs die Fette, wenigstens zum Theil, in Form einer Emulsion zur Resorption gelangen — so besonders von Hofbauer und Exner[5]) —, liegen neuere Arbeiten vor, durch welche sie die Ansicht Pflüger's zu widerlegen suchen.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, dafs auch die Resorption der Eiweifsstoffe durchaus noch nicht als sicher bekannt be-

[1]) Landw. Versuchsstat. 1901, 50, 439 ff. — [2]) Zeitschr. f. d. landw. Versuchswesen in Oesterreich 1901, S. 40, 99, 537 ff. — [3]) Ibid. 1901, S. 929 ff. — [4]) Pflüger's Archiv f. Physiol. 85, 1 ff. — [5]) Ibid. 84, 619 ff.

zeichnet werden darf, denn die bisher wohl allgemein vertretene Ansicht, dafs die Eiweifsstoffe in Form von Peptonen resorbirt werden, ist durch eine Untersuchung von Cohnheim[1]) in Frage gestellt, dem es gelang, im Darmsaft ein neues Enzym, das er Erepsin nennt, nachzuweisen, welches die Fähigkeit besitzt, Peptone in einfachere Verbindungen zu zerlegen; damit würde dann auch eine Erklärung für die Abwesenheit der Peptone im Blut gegeben sein.

Gelegentlich der letzten Naturforscherversammlung in Hamburg hielt Professor Dennstedt[2]) einen Vortrag über den Abbau der Eiweifsstoffe, dem Folgendes zu entnehmen ist:

1. Alle Proteosen, gleichgültig, durch welchen Vorgang sie entstehen, sind ausgesprochene Säuren. 2. Die Bildung der Proteosen aus den Proteïnen ist keine einfache hydrolytische Spaltung, sondern ein chemischer Vorgang, bei dem stets Stickstoff als Ammoniak, meist auch Schwefel als Schwefelwasserstoff abgespalten wird; gleichzeitig kann daneben auch Wasseraufnahme, vielleicht auch Oxydation erfolgen.

Bekanntlich ist es als sicher ermittelt worden, dafs man aus thierischen Organen durch einfache Extraction im Soxhlet'schen Apparat nicht im Stande ist, die gesammte Fettmenge zu gewinnen, sondern gezwungen ist, die Substanzen vor der Extraction mit Aether, nach dem von Dormeyer angegebenen Verfahren erst mit Pepsin zu verdauen. Um über die Natur und das Wesen eventueller Fetteiweifsverbindungen Aufschlufs zu erhalten, hat Nerking[3]) eine gröfsere Anzahl von Proteïnstoffen untersucht und gefunden, dafs bei einer Reihe von Eiweifskörpern eine völlige Entfettung im Soxhlet'schen Apparat gelingt, dafs dagegen bei einer weiteren Reihe durch die peptische Verdauung noch beträchtliche Mengen Aetherextract erhalten werden; wenngleich zunächst für diese Erscheinung noch keine sichere Erklärung gegeben werden kann, so hat speciell der Thierphysiologe mit der Thatsache als solcher zu rechnen, wie dieses Kellner schon gethan hat. Auch an der Versuchsstation Hohenheim ist der Gegenstand von Dr. Beger[4]) bearbeitet worden, um Aufschlufs darüber zu erhalten, inwieweit die bei thierischen Substanzen gemachten Beobachtungen auch für Futtermittel zutreffen, oder bei der Fettbestimmung insofern berücksichtigt werden müfsten, dafs in gewissen Fällen die Extraction mit Aether erst nach vorhergegangener Verdauung mit Pepsin auszuführen wäre; es hat sich gezeigt, dafs dieses umständliche Verfahren nur bei einigen Futtermitteln erforderlich ist.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 33, 451 ff. — [2]) Chem.-Zeitg. 1901, Nr. 77, S. 78. — [3]) Pflüger's Archiv f. Physiol. 85, 330 ff. — [4]) Chem.-Zeitg. 1902, Nr. 11.

Die speciell in Hungerszeiten gemachten Versuche, brauchbare Brotsurrogate zu beschaffen, haben nach Untersuchungen von Erisman-Zürich[1]) ein für dieselben wenig günstiges Resultat ergeben. Dieselben sind theilweise von schlechtem Geschmack, geringer Verdaulichkeit, wirken durch mechanische Reizung der Darmschleimhaut, durch Anwesenheit toxischer Substanzen direct schädlich; besser ist es dann noch, Roggen- und Weizenbrot rein ohne Beimengungen zu geniefsen und die fehlenden Stoffe durch andere Speisen, wie Erbsen, Gerste, Mais u. s. w. zu ersetzen.

Ueber Rübenblättertrocknung, ein Mittel zur Förderung einer Futtermittelindustrie, aber einer solchen innerhalb der Landwirthschaft, hat Lehmann-Göttingen[2]) gelegentlich der Winterversammlung der Deutschen Landwirthschafts-Gesellschaft zu Berlin gesprochen. Alljährlich gehen etwa 500 Millionen Mark für Kraftfuttermittel ins Ausland; es ist also Aufgabe der Landwirthschaft, neue Nährstoffquellen aufzusuchen und die Verluste, welche heute bei der Werbung von Futtermitteln auftreten, zu vermindern. Ein kleiner Theil dieser Aufgabe ist das Trocknen von Rübenblättern. Sieben Theile abgewelktes Rübenblatt enthalten ungefähr die gleiche Menge von verdaulichem Eiweifs und reichlich dieselbe Menge Stärkewerth wie ein Theil Weizenkleie; nach vorgenommenen Ermittelungen beträgt der Ertrag an Rübenblättern pro Hectar 240 Doppelcentner; diese würden also ungefähr gleich sein 34 Doppelcentnern Kleie à 9 Mark; so würde sich der Werth der Rübenblätter pro Hectar auf 306 Mark berechnen. Die beste Verwerthung der Rübenblätter ist directe Verfütterung im frischen Zustande, diese ist jedoch nur theilweise möglich; des Weitern kommt Unterpflügen und Einsäuern in Betracht, Beides ist jedoch nur Nothbehelf, da bei der ersten Methode die Nutzung als Futtermittel völlig in Wegfall kommt, das Einsäuern mit grofsen Verlusten, allein 73 Proc. an Eiweifs, verbunden ist. Eine bessere Ausnutzung bietet das Trocknen; nach den bisherigen Erfahrungen stellen sich die Kosten auf etwa 40 bis 50 Pfennig pro Doppelcentner; frisch bewerthet sich der Doppelcentner nach dem oben Gesagten auf etwa 1,28 Mark, so dafs nach Abzug der Trockenkosten noch ein Werth von 80 Pfennig übrig bleibt, während das Einsäuern nur einen Nutzen von 0,44 Mark brachte. Das Trocknen der Rübenblätter bietet also dem Landwirthe Gelegenheit, Kraftfuttermittel auf dem Wege eigener Erzeugung zu gewinnen, möge er diese Gelegenheit benutzen und nicht warten, bis die Industrie sich dieses Vortheils bemächtigt. Bieten doch die Melassefuttermittel ein charakteristisches Beispiel dafür, dafs seiner Zeit die

---

[1]) Zeitschr. f. Biologie 42, 672 ff. — [2]) Jahrb. d. Deutschen Landw.-Ges. Berlin 1901, 16, 116 ff.

Landwirthschaft die günstige Marktlage, als 100 kg Melasse 1,20 Mark kosteten, nicht oder nur unvollkommen ausgenutzt hat.

Der Einflufs des Nahrungsfettes auf Menge und Zusammensetzung der Milch ist bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Im Gegensatz zu der bisher vielfach üblichen Versuchsanstellung, eine Normalration mit einer fettreichen zu vergleichen, haben Morgen[1]) und seine Mitarbeiter bei Beantwortung dieser Frage den entgegengesetzten Weg eingeschlagen, d. h. die Normalration mit einer extrem fettarmen verglichen. Diese an Milchschafen und einer Ziege ausgeführten Versuche, deren Fortsetzung mit mehr Material und in gröfserem Umfange im Gange ist, haben Folgendes ergeben:

1. Das Nahrungsfett, verabreicht in Form von Sesamkuchen oder Erdnufsöl, übt unter gewissen Bedingungen einen sehr erheblichen Einflufs auf den Fettgehalt der Milch aus, woraus zu schliefsen ist, dafs es, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, als Material für die Bildung des Milchfettes dienen kann. 2. Wird in einer Ration mit einem Nährstoffverhältnifs von 1 : 3,6 bis 3,7 und einem Gehalt von rund 1 g Fett pro 1 kg Lebendgewicht die Fettmenge, unter Ersatz durch die äquivalente Menge Kohlehydrate, bis auf ein Fünftel, also 0,2 g pro 1 kg Lebendgewicht vermindert, so bewirkt dies eine Verminderung des producirten Milchfettes um rund 14 g pro Tag und Thier, entsprechend 34 Proc. der bei Normalfutter producirten Fettmenge (bezw. 8,8 g = 19 Proc. der bei gleichem Mischfutter unter Beigabe von Fett producirten Menge). 3. Durch Verminderung des Nahrungsfettes wird der Fettgehalt der Trockensubstanz der Milch im Mittel um 7,1 Proc. vermindert, während der Gehalt an Zucker, Asche und Stickstoff nicht nur keine Verminderung, sondern bei allen Versuchen eine Erhöhung erfuhr. Die Wirkung des Nahrungsfettes ist also eine einseitige; eine Vermehrung desselben, bis zu einer gewissen Grenze, erhöht allein die Menge des Milchfettes, nicht aber die der anderen Bestandtheile. 4. Es scheint, als ob der Einflufs des Nahrungsfettes auf die Bildung des Milchfettes sich nur bis zu einer gewissen Grenze in dem unter 1. bis 3. erwähnten Sinne geltend macht, dagegen eine Vermehrung des Nahrungsfettes über diese Grenze hinaus eine ganz verschiedene, durch die Individualität des Thieres bedingte Wirkung ausüben kann. Darauf deutet das verschiedene Verhalten zweier Versuchsthiere bei einer hohen Fettgabe von etwa 1,5 g pro 1 kg Lebendgewicht, während bis zu der Grenze von 1 g Fett beide Thiere im gleichen Sinne auf das Futter reagirten.

Den Torf in den Melassetorfmehlfuttern, die in den

[1]) Chem.-Ztg. 1901, Nr. 87.

letzten Jahren vielfach gehandelt werden, hat man bis jetzt allgemein als unverdaulich angenommen und bei der Berechnung des Nährwerthes dieses Gemisches nicht in Betracht gezogen. Exacte Versuche hierüber lagen aber bisher noch vicht vor. Kellner[1]) hat durch Fütterungsversuche über diese Frage Klarheit geschaffen und kommt zu dem Resultate, dafs der Torfmull nicht nur vollständig unverdaulich ist, sondern gleichsam negativ wirkt; er führt noch Stoffe in den Koth über, welche bei Abwesenheit von Torfmull dem Thierkörper erhalten bleiben oder zu anderen Zwecken Verwendung finden; er stellt gleichsam einen Ballast dar, zu dessen Fortbewegung vom Mund bis zum After eine gewisse Kraft erforderlich ist, welche bei Abwesenheit des Torfes anderen Zwecken nutzbar gemacht werden könnte. Eine günstige diätetische Wirkung, welche man speciell dem Torf zuschrieb, ist auch bei Verabreichung anderer Melassemischungen beobachtet worden; diese gute Eigenschaft dürfte daher weniger dem Torf als der Melasse zuzuschreiben sein, und so dürfte es sich für alle die, welche Melasse verfüttern, empfehlen, diese nicht mit Torfmull, sondern ohne jeden Zusatz oder in anderer Form als Biertreber-, Malzkeime- u. s. w. Melasse zu geben.

Durch Fütterungsversuche mit Kaninchen hat Dr. Beger[2]) versucht, Aufschlufs über Natur und Werth der stickstoffhaltigen Stoffe in der Melasse zu erlangen. Dieselben sind nicht im Stande, als Ersatz für Eiweifs zu dienen; ob denselben etwa eine eiweifssparende Wirkung unter Umständen zukommt, also ähnlich dem Asparagin nach Kellner's Untersuchungen, müfste durch weitere Versuche ermittelt werden.

„Die Hohenheimer Rindviehherde“, ein Beitrag zur Beurtheilung des Simmenthaler Schlages; hierüber hat Director Strebel gelegentlich der 83. Jahresfeier der Akademie Hohenheim als Festprogramm berichtet. Aus der Arbeit, die besonders auch insofern sehr werthvoll ist, als sie bis auf das Jahr 1835 zurückreicht, wo der damalige Director Walz den ersten Ankauf von einfarbigem rothen Simmenthalervieh vollzog, das im Laufe der Zeit mehr und mehr ergänzt wurde, ist unter Anderem zu entnehmen, dafs bei der Aufzucht die tägliche Gewichtszunahme der Kälber bei Verwendung von ungekochter Milch im Durchschnitt 0,90 kg betrug, bei Verwendung von gekochter Milch 0,76 kg, also zu Gunsten der ersteren Ernährungsweise spricht, wobei noch nicht die Kosten für das Abkochen der Milch gerechnet sind. Die Ziele, welche durch die Zucht des Simmenthaler Schlages angestrebt werden, sind zweierlei Art: die Einen legen besonderen Werth auf tadellose Formen, Steigerung der Wüchsigkeit, hohes Lebendgewicht, also

[1]) Landw. Versuchsstat. 55, 379 ff. — [2]) Chem.-Ztg. 1901, Nr. 1.

besonders auf schwere Thiere, während nach den Anderen hauptsächlich die Milchergiebigkeit und die damit in Zusammenhang stehenden Eigenschaften, wie feinerer Knochenbau, leichtere Haut in Betracht kommen. Es haben sich nun die mittelschweren Thiere mit vorwiegendem Milchtypus in der Regel als leistungsfähigere Thiere, als bessere Futterverwerther erwiesen, die bei ihrer Haltung als Zucht- und Nutzthiere einen höheren Reinertrag liefern als die schweren, mehr dem Fleischtypus angehörigen. Die Frage der Mastfähigkeit kam insofern nur beschränkt zur Beantwortung, als diese Herde sich aus Zuchtvieh zusammensetzt, und dementsprechend das für Mast verwendete Material nur minderwerthig war. Wenn trotz der hohen Aufwendungen die Rentabilität der Hohenheimer Herde keine besonders glänzende ist, so rührt dies mit von Ursachen her, welche mit der Lehranstalt und mit Rücksichten auf die Landesviehzucht zusammenhängen. Als weitere Momente hierfür kommen Klauenseuche und ein Tuberculosetilgungsversuch in Betracht, der gleichfalls von diesem Forscher [1]) mit umfangreichem Material dieser Herde unter grofsem Aufwand von Zeit, Arbeit und Geld unternommen wurde; nach den bei diesen Versuchen gemachten Erfahrungen dürfte es kaum gelingen, jemals einen völlig tuberculosefreien Viehstand zu erhalten; sind unter anderen die von Bang in England in dieser Richtung seit 1892 aufgewandten Bemühungen bei einem Viehstand doch auch vergeblich gewesen; so werden also für die Zukunft regelmäfsige Impfungen fortfallen, und an deren Stelle von Zeit zu Zeit Untersuchungen und klinische Beobachtungen durch einen Thierarzt zu erfolgen haben, wonach die kranken Thiere aus dem Zuchtstall zu entfernen und möglichst durch Verkauf zu verwerthen sind.

[1]) Fühling's landw. Zeitg. 1901, Heft 4, 5 u. 6.

Hüttenfach.

Von

Otto Doeltz.

Allgemeines.

Das abgelaufene Jahr bedeutet für das Hüttenfach in wirthschaftlicher Hinsicht einen Rückschritt, in technischer und in wissenschaftlicher Beziehung einen Fortschritt.

Der wirthschaftliche Rückschritt zeigte sich in dem Sinken der Metallpreise, in dem Zurückgehen der Production und in der Entlassung von Arbeitern.

So zeigen z. B. die Vierteljahrs-Marktberichte für Oberschlesien [1]) für Gießerei-Roheisen ein Steigen der Preise vom Januar 1899 bis zum December 1900 von 67 Mk. auf die Tonne, ab Hütte, auf 85 Mk. und von da an ein ständiges Sinken bis zum December 1901 auf 58 Mk.

Für Blei ist der Preis vom Beginn bis zum Schluß des Jahres 1901 von rund 330 Mk. für die Tonne auf rund 200 Mk. gesunken [2]). Der Preisfall ging so rasch vor sich und war so bedeutend, daß nicht allein die Gruben, sondern auch die Bleihütten, sowie die bleiverarbeitenden Gewerbe und der Bleihandel schwere Schädigungen erfahren haben [3]).

Auch die Preise für Silber, Kupfer, Zinn und Zink sowie für die übrigen Metalle sind, zumeist nicht unbeträchtlich, gefallen [4]).

Die Erzeugung der Erde an Roheisen betrug [5])

im Jahre	1898	37	Millionen metrische Tonnen
„ „	1899	40	„ „ „
„ „	1900	41	„ „ „

Der Rückgang des Jahres 1901 kann erst im nächsten Jahresberichte zum Ausdruck kommen. Dasselbe gilt für die anderen Metalle.

---

[1]) Stahl u. Eisen 1899, S. 400; 1902, S. 122. — [2]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 23. — [3]) Statistische Zusammenstellungen der Metallgesellschaft, Frankfurt a. M., 1901, S. 7. — [4]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 23. — [5]) Rothwell, The Mineral Industry 9 (1901), 395.

Das Bestreben technischen Fortschrittes äufserte sich unter anderem in der weiteren Ausbildung der Massenbewegung und in der Centralisation der Betriebskräfte, Beides in der Absicht, zuverlässiger, einfacher und billiger zu arbeiten.

Bezüglich der Ersparnifs in der Bewegung der Rohstoffe sei genannt der Vortrag E. Schrödter's [1]) auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute im December 1899, der mit den Worten begann: „Die moderne Entwickelung unseres Eisenhüttenwesens beruht nicht auf der Einführung neuer Methoden in der Darstellung, sondern auf der Ausbildung der alten Verfahren zur Erzeugung stets gröfserer Massen" und mit dem Wunsche schlofs, „es möchten in unserem Vaterlande nicht nur die kaiserlichen Worte: »Unsere Zeit steht im Zeichen des Verkehrs«, zum allgemeinen Verständnifs, sondern auch ihre im engeren Sinne ungleich wichtigere Bedeutung: »Unsere Zeit steht im Zeichen des Massenverkehrs« zum Durchbruch und zur kräftigen Bethätigung kommen". Ferner seien genannt die Aufsätze von Frahm [2]) über die mechanische Handhabung von Erzen und Kohlen, der Vortrag von Aumund [3]) über Umlade- und Transportvorrichtungen für Erze und Kohlen, der mit den Worten schlofs: „Wenn wir auch in den letzten Jahren die erfreuliche Beobachtung gemacht haben, dafs die amerikanische Reise der deutschen Eisenhüttenleute ihre guten Früchte getragen hat und man überall danach trachtet, es den Amerikanern nachzuthun in dem Bestreben, die Handarbeit durch Maschinen zu ersetzen, so liegt andererseits bei uns noch Vieles im Argen, und es ist angesichts der sich fortwährend steigernden Leutenoth sowie der immer gröfser werdenden Willkür und Unzuverlässigkeit unserer Arbeiter dringend zu wünschen, dafs die jetzige Conjunctur zur Verbesserung der Betriebseinrichtungen benutzt wird, um in Zeiten des Niederganges alle erdenklichen Vortheile ausnutzen zu können"; sodann der Aufsatz von A. C. Johnston [4]) über die neueren Erz- und Kohlenverlade-Vorrichtungen an den grofsen amerikanischen Seen, mit seinen grofsen, auch abgebildeten Eisenbahnwagen-Entlademaschinen; und nicht zuletzt die Aufsätze von M. Buhle in der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure (1900 u. s. w.), die unter dem erweiterten Titel „Technische Hülfsmittel zur Beförderung und Lagerung von Sammelkörpern (Massengütern)" herausgegeben sind und werden.

Als von allgemeinerer Bedeutung sei hier auch die vermehrte Ausnutzung der Gichtgase als Betriebskraft erwähnt, vorwiegend

---

[1]) Stahl und Eisen 1900, S. 6, 132. — [2]) Ibid. 1900, S. 513, 597, 653, 698, 750, 798; 1901, S. 561, 641, 693. — [3]) Ibid. 1900, S. 825. — [4]) Ibid. 1901, S. 14.

im Eisenhüttenbetriebe, dann aber auch im Metallhüttenbetriebe (Mansfeld).

Von tieferer Bedeutung als der vorübergehende wirthschaftliche Rückschritt und als der einjährige stetige technische Fortschritt ist der Fortschritt des Hüttenfaches in wissenschaftlicher Beziehung. Betrachtet man die Entwickelung des Hüttenfaches geschichtlich, so zeigt sich, dafs die Metallgewinnung im Grofsen von Alters her eine empirische Kunst gewesen ist und dafs sie es im grofsen Ganzen heute noch ist. Vor allen Dingen gilt das Letztere vom Metallhüttenfache, das dem Eisenhüttenfache nicht nur, wie natürlich, an wirthschaftlicher Bedeutung, sondern in seinem jetzigen Stande auch in der technischen Entwickelung und ganz besonders in der wissenschaftlichen Durchbildung weit nachsteht.

Man könnte sich vom Standpunkte des Kaufmannes aus fragen, ob eine tiefgehende wissenschaftliche Durcharbeitung der Metallhüttenkunde überall nöthig oder auch nur wünschenswerth sei. Beides ist zu bejahen: Wenn die Gewinnung einer Tonne Zink, die einen Marktpreis von vielleicht 400 Mk. hat, 100 Mk. oder mehr kostet; wenn dabei vielleicht zwölf und mehr Procent des im Erze enthaltenen Metalles verloren gehen: so mufs es auch dem Kaufmann zunächst einleuchten, dafs da — und es ist das ein Beispiel — ein Fortschritt denkbar und wünschenswerth ist. Vergegenwärtigen wir uns nun, welchen technischen und wirthschaftlichen Fortschritt das chemische Grofsgewerbe, z. B. die Theerfarbenindustrie, gerade in Folge der wissenschaftlichen Bearbeitung in den letzten Jahrzehnten, gerade auch in Deutschland, erfahren hat, so kommen wir zu der Erkenntnifs, dafs es unvortheilhaft und vom allgemeinen Culturstandpunkte aus unwürdig wäre, wollten wir im Metallhüttenfach — das Eisenhüttenfach ist, wie gesagt, weiter — auf der empirischen Kunst unserer Vorfahren beharren und nur im Kleinen zu bessern suchen, statt im Grofsen zu reformiren.

Dafs Letzteres möglich ist, beweist der Erfolg des Huntington-Heberlein-Verfahrens bei der Bleigewinnung, das mit einem Schlage die Kosten der Bleigewinnung und die Metallverluste auf die Hälfte herabgesetzt hat.

Fragen wir uns nun, wie z. B. dies neue Verfahren entstanden ist. Es ist entstanden auf Grund einer Idee durch zwölfjährige Arbeit im Laboratorium und in der Praxis. Die wissenschaftliche und die technische Bearbeitung einer Frage müssen Hand in Hand gehen.

Steht sonach die Bedeutung einer wissenschaftlichen Durcharbeitung insbesondere auch des Metallhüttenfaches aufser Zweifel, so kann behauptet werden, dafs gerade die Jetztzeit für eine solche Bearbeitung äufserst günstig ist, dank den Männern, die wie

van't Hoff, Ostwald, Nernst, Guldberg und Waage, Arrhenius, Le Chatelier, Roberts-Austen, Heycock und Neville, Willard Gibbs und manche Andere die künstliche Scheidewand niedergerissen haben, welche zwischen der Physik und der Chemie von Alters her aufgerichtet war, um damals der Fülle des Stoffes durch Trennung Herr zu werden. Dadurch ist erst Leben und Bewegung in die Thatsachenchemie gebracht worden, dadurch auch die Möglichkeit geschaffen für eine durchgreifende wissenschaftliche Betrachtung und Förderung des Hüttenfaches, denn die Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen ist im Grunde ein physikalischer und chemischer, ein physikalisch-chemischer Vorgang.

Es ist daher auch mit Freuden zu begrüfsen, wenn Männer von der Bedeutung eines van't Hoff und Ostwald durch Interesse für wissenschaftliche Fragen der Technik auch da ihrerseits eine Wechselwirkung anzubahnen suchen (van't Hoff: Zinn, Gips und Stahl vom physikalisch-chemischen Standpunkte, Vortrag, gehalten im Verein der deutschen Ingenieure zu Berlin, 1901 u. s. w.; Ostwald: Grundlinien der anorganischen Chemie, Leipzig 1900).

Aber auch noch ein anderes Hülfsmittel bietet sich jetzt für eine wissenschaftliche Betrachtung und Bearbeitung des Hüttenfaches: das ist die moderne Technik selbst. Können wir doch heute hohe Temperaturen auch im Laboratorium bequem erzeugen und, wie auf der Hütte, genau messen, was unseren Vorfahren nicht oder doch nicht mit der Leichtigkeit vergönnt war. Gasöfen und Sauerstoffbombe, elektrische Oefen und das Pyrometer von Le Chatelier, das sind einige der wichtigsten Hülfsmittel für eine wissenschaftliche Bearbeitung der Hüttenkunde. Genannt seien da die Laboratoriumöfen der Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M., das zusammenfassende Werk von Le Chatelier und Boudouard, Mesure des températures élevées, Paris 1900, und nicht zuletzt die kleine, aber inhaltreiche und durch die Quellennachweise dauernd werthvolle Schrift Bredig's über die Chemie der extremen Temperaturen.

Fragen wir uns nun, was in wissenschaftlicher Beziehung auf dem Gebiete des Hüttenfaches in neuester Zeit geleistet worden ist, so sind da zunächst auf dem Gebiete des Eisenhüttenfaches die vielen werthvollen Untersuchungen zu nennen, welche die Klärung der metallischen sowie der silikatischen Lösungen, das heifst der Eisenlegirungen und der Schlacken, zum Gegenstande haben.

Eingehend zusammengefafst sind diese Untersuchungen durch das Werk Jüptner's, Hans Freiherr v. Jüptner, Grundzüge der Siderologie, Leipzig 1900 und 1901. Im Uebrigen mag auf die

neuesten Abhandlungen in der Zeitschrift „Stahl und Eisen“ verwiesen werden.

Auch auf dem Gebiete der Metallhüttenkunde ist der wichtige Abschnitt der Metalllegirungen durch Heycock und Neville, durch Le Chatelier und viele Andere fruchtbringend bearbeitet worden. Vergleiche unter Anderem die Arbeiten von Heycock und Neville über die Zinklegirungen [1]), die für die Zinkentsilberung von Werth sind, ebenso diejenigen über die Gold-Aluminiumlegirungen [2]); ferner, wegen der Untersuchungsmethoden, die Arbeit von Le Chatelier über die Technik der mikroskopischen Metallographie [3]) und vor Allem auch die zusammenfassende Arbeit Neville's: „Bericht über die chemischen Verbindungen unter den Metalllegirungen“ [4]).

Als eine weitere, noch wichtigere Aufgabe für die wissenschaftliche Bearbeitung der Metallhüttenkunde mag bezeichnet werden das Studium des Verhaltens der Metallverbindungen bei höheren Temperaturen, und zwar von dem Gesichtspunkte des Röstens der sulfidischen Erze und des Reducirens der oxydischen oder durch Rösten oxydirten Erze und Metallverbindungen.

In dieser Richtung mag eine Arbeit O. Boudouard's, des Mitarbeiters von Le Chatelier, über die chemischen Gleichgewichte bei höheren Temperaturen [5]) genannt werden, die z. B. für die Reduction des Zinkoxyds durch Kohlenstoff (Gewinnung des Zinks aus der gerösteten Zinkblende) zu dem Ergebnifs kam, dafs bei 800° C. vorübergehend ein wenig Gas entweicht, zwischen 800 und 1100° gar keines und dafs die regelmäfsige Gasentwickelung, nach der Endformel $ZnO + C = Zn + CO$, erst um 1125 bis 1150° C. dauernd eintritt, wobei das Gas 99 Proc. CO und 1 Proc. CO_2 enthielt, wie es auch der Erfahrung auf den Zinkhütten entspricht.

Solche wissenschaftlichen Aufgaben vom praktischen Standpunkte aus zu pflegen ist in erster Linie auch die Aufgabe der Bergakademien und es ist der preufsischen Regierung nicht genug Dank zu wissen, dafs sie durch die Gründung hüttenmännischer Laboratorien an der Bergbauabtheilung der technischen Hochschule zu Aachen und an der Bergakademie zu Clausthal die Pflege solcher Untersuchungen ermöglicht.

Freilich diese Laboratorien haben auch noch eine pädagogische Aufgabe: Die angehenden Hüttenleute sollen durch den Augen-

---

[1]) Journal of the Chemical Society 71 (London 1897), 383; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1897, S. 281. — [2]) Phil. Transactions of the Royal Society of London 1900, 194, 201; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 37. — [3]) Bulletin de la Société d'Encouragement 1900, 6, 365; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 37. — [4]) British Association for the advancement of science. Section B. Bradford 1900; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1901, S. 555. — [5]) Annales de chimie et de physique 24 (1901), 5.

schein und durch eigenes Handeln zu der Erkenntnifs kommen, worum es sich handelt und wie die Aufgaben praktisch anzufassen sind.

Wie sehr auch die Privatindustrie von dem Werthe wissenschaftlicher Untersuchungen für das Hüttenfach und überall für die Technik durchdrungen ist, das ist durch die vorbereitete Gründung des internationalen siderochemischen Laboratoriums in Zürich und durch die grofsartige Jubiläumsstiftung der deutschen Industrie [1]) ruhmvoll zum Ausdruck gekommen.

Umgekehrt kann es nicht ausbleiben, dafs dadurch auch die reine Wissenschaft gefördert wird, der es nur zum Fortschritt gereichen kann, wenn, mit angeregt durch das Hüttenfach, der enge Bannkreis der Zimmertemperatur bei den physikalisch-chemischen Untersuchungen mehr und mehr verlassen wird.

Geschichtliches. Beck's Geschichte des Eisens in technischer und culturgeschichtlicher Beziehung ist bis gegen den Schlufs des neunzehnten Jahrhunderts gediehen und giebt ein anziehendes und wahres Bild der inneren und äufseren Entwickelung. Ein Bild im Kleinen, nicht weniger anziehend, giebt die Geschichte des einst blühenden, nun fast erloschenen Oberharzer Eisenhüttenwesens mit dem genialen Herzog Julius von Braunschweig-Lüneburg als Mittelpunkt [2]).

Ein Bild natürlichen Aufschwunges bietet das Berg- und Hüttenwesen Rufslands, dasjenige der Vereinigten Staaten Nordamerikas und des benachbarten Canada. Einen Niedergang zeigt Freiberg und ein Stück Zeitgeschichte, auch für den Hüttenmann, der Briefwechsel zwischen Berzelius und Wöhler (Leipzig 1901).

An wissenschaftlichen Arbeiten seien hier erwähnt diejenige Roberts-Austen's [3]) über das Eindringen von Gold in Blei bei gewöhnlicher Temperatur und die Untersuchung einer kupferreichen Ausscheidung im Bleiraffinirofen durch Schertel [4]), welche letztere die praktische Bedeutung des Studiums der Metalllegirungen und ihrer Verbindungen auch für das Metallhüttenfach weiter erhellt.

Wirthschaftliches. Ein Bild des urwüchsigen Aufschwunges des oberschlesischen Berg- und Hüttenwesens kann man dem Jahrbuch für den oberschlesischen Industriebezirk (Kattowitz 1902) entnehmen, Deutschland als Industriestaat zeigt Huber (Stuttgart 1901), Preufsens staatlichen Bergbau und Hüttenbetrieb als Einnahmequelle Strutz (Der Staatshaushalt und die Finanzen Preufsens, Bd. I, Lief. 2, Berlin 1900). Grofsartig ist technich und mehr

---

[1]) Stahl u. Eisen, 1902, S. 181. — [2]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1901, S. 443. — [3]) Proc. Royal Soc. London 67, 101—105. — [4]) Jahrbuch f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1900; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 36.

noch wirthschaftlich die Entwickelung der Vereinigten Staaten von Nordamerika [1]), diejenige von Canada und von Australien.

Biographisches. Deutschland verdankt einen Theil seines Aufschwunges dem im Jahre 1901 verstorbenen Hermann Brassert [2]), dem Vater des preufsischen Berggesetzes; das Eisenhüttenwesen verlor den Freiherrn von Stumm-Halberg [3]), das elektro-chemische Hüttengewerbe Höpfner [4]), die Statistik Rothwell.

Wissenschaftliches. Erze. Wie äufserst fein vertheilt die Erzpartikelchen in der Gangart sein können, zeigt die mikroskopische Untersuchung Knut Winge's [5]): schwedische Erze enthielten Erzpartikelchen bis herunter zu nur 0,05 mm Durchmesser.

Reductionstemperaturen. Werthvoll ist die Arbeit O. Boudouard's [6]) über die reducirende Wirkung des Kohlenstoffes auf Metallverbindungen: aufser dem Zinkoxyd interessirt den Hüttenmann unter Anderem die Reduction des Nickeloxydes und des Kupferoxydes, ersteres ist leicht (z. B. bei 550° C.), letzteres sehr leicht (z. B. bei 445° C.) reducirbar, beide praktisch nur unter Entwickelung von Kohlendioxyd.

Glühtemperaturen. Von allgemeiner Bedeutung sind die neueren Feststellungen der Glühtemperaturen mit zuverlässigen Thermometern: Howe [7]) fand das beginnende Glühen gegen 500° C., das beginnende Kirschroth bei 700°, deutliches Gelb bei 950°, beginnende Weifsgluth bei 1150°, Zahlen, die, mit kleinem persönlichen Coëfficienten, gut übereinstimmen mit denen von White und Taylor [8]).

Schmelzpunkte. Die Schmelzpunkte des Goldes und des Kupfers wurden von Holborn und Day [9]) neu bestimmt und Ersterer bei 1064°, Letzterer an der Luft bei 1065° C. gefunden [10]).

Kupfer und Sauerstoff. Das Verhalten des Kupfers zu Sauerstoff untersuchte E. Heyn [11]): Der Sauerstoff ist im geschmolzenen Kupfer in der Form von Kupferoxydul enthalten; Kupferoxyd kommt nicht in Betracht, weil es in dem Ueberschufs von Kupfer sofort zu Oxydul reducirt werden würde. Flüssiges Kupfer und Kupferoxydul können, wenigstens bis zu einem gewissen Gehalt an Letzterem, eine homogene Lösung nach Art der Salzlösungen bilden. Beim Erstarren trennen sich Kupferoxydul und Kupfer; je nach dem Gehalt an

---

[1]) Vergl. u. A. Beck, Geschichte des Eisens, 5. Abth., S. 303 f. — [2]) Stahl u. Eisen 1901, S. 369. — [3]) Ibid. 1901, S. 321. — [4]) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1901, S. 46. — [5]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1901, S. 600. — [6]) Annales de chimie et de physique **24** (1901), 74. — [7]) Engineering and Mining Journ. 1900; Revue universelle des mines etc. 49, 200. — [8]) a. a. O. — [9]) Ann. d. Physik **4** (1901), 99; **2** (1900), 532. — [10]) Vergl. Bredig, Die Chemie der extremen Temperaturen 1901, S. 7. — [11]) Mittheilungen aus den königlichen technischen Versuchsanstalten, Berlin **18** (1900), 315.

Ersterem können im mikroskopischen Schliff drei Gefügeelemente erscheinen: a) oxydulfreies Kupfer in Form rundlicher Krystalliten, b) Krystalliten von Kupferoxydul, c) eutektisches Gemenge von a) und b) in feinster Vertheilung. Die eutektische Legirung hat 3,4 bis 3,5 Proc. Kupferoxydul, ihr einheitlicher Erstarrungspunkt liegt vielleicht um 20° C. niedriger als der des reinen Kupfers. Näheres mit Abbildungen in der interessanten und wichtigen Arbeit.

Ofenbaustoffe. Praktisch und wissenschaftlich werthvoll ist das Thatsachenmaterial, das Carl Bischof in dem trefflichen Werke „Gesammelte Analysen der in der Thonindustrie benutzten Mineralien und der daraus hergestellten Fabrikate" (Leipzig 1901) zusammengestellt hat.

Wissenschaftliche Hülfsmittel. Von den Pyrometern hat sich das Le Chatelier'sche, dessen Mefsbereich zwischen 300 und 1600° C. liegt, wissenschaftlich und technisch weiter bewährt; es ist unersetzbar und doch ist zu wünschen, dafs auch die optischen Pyrometer, von denen dasjenige von Hempel[1]), von Lummer, von Wanner[2]) genannt seien, sich bewähren und vor Allem eine für viele Zwecke hinreichende Genauigkeit aufweisen mögen, denn das Le Chatelier'sche, wie jedes nichtoptische Thermometer, mufs da versagen, wo, wie im Hochofen, chemische Zerstörungen eintreten würden.

An literarischen Hülfsmitteln seien auch hier genannt die Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden von Lunge, deren zweiter Band (1900) das Eisen (von Beckert) und die übrigen Metalle (von Pufahl) enthält, während der erste Band (1899) unter anderem die Thonanalyse (von Bischof) und sonstige Baustoffe enthielt; ferner Ledebur, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien (5. Aufl., 1900), Ahrens, Anleitung zur chemisch-technischen Analyse (1900), Hempel, Gasanalytische Methoden (1900), Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse (3. Aufl. 1901), Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie (1901).

Literatur zur Hüttenkunde. Die dritte Auflage von Ledebur's Handbuch der Eisenhüttenkunde ist im Jahre 1900 fertig erschienen und schon wieder ist der erste Band vergriffen, ein Zeichen des Verständnisses dieses meisterhaften Werkes. Von Wedding's ausführlichem Handbuche der Eisenhüttenkunde in zweiter Auflage ist im Jahre 1900 eine weitere Lieferung erschienen, welche die Brennstoffe im Eisenhüttenwesen eingehend behandelt und die Brennstoffschätze der einzelnen Länder durch treffliche Karten der Anschauung näher bringt. Wedding's anerkannter Grundrifs der Eisenhüttenkunde erschien im Jahre 1901

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, S. 237. — [2]) Ibid. 1901, S. 155; Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1902, S. 99.

in vierter Auflage. Einen hübschen Ueberblick über das Eisenhüttenfach gewährt dem Nichtfachmann Wedding's „Eisenhüttenwesen, erläutert in acht Vorträgen, den deutschen Arbeitern gewidmet". Werthvoll unter Anderem durch das Verzeichnifs der deutschen und luxemburgischen Eisen- und Stahlwerke ist die Gemeinfafsliche Darstellung des Eisenhüttenwesens, herausgegeben vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf, das im Jahre 1901 in vierter Auflage erschienen ist. Von Jüptner's Grundzügen der Siderologie ist der zweite Band erschienen (Leipzig 1901). Er behandelt die Eigenschaften des Eisens im Zusammenhange mit seiner Zusammensetzung und mit der vorangegangenen Bearbeitung vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus und schliefst wieder mit einem Nachweis der vielfachen Originalarbeiten. Fridolin Reiser's „Das Härten des Stahles in Theorie und Praxis" ist im Jahre 1900 in neuer Auflage erschienen. Diese dritte Auflage ist vermehrt durch einen Abschnitt über „die Feuerungsanlagen für das Erhitzen zum Härten, und das Messen hoher Temperaturen", der den Zweck hat, „das Interesse weiterer Kreise für das Pyrometer wachzurufen, welches in jüngster Zeit in so hoher Vollendung hergestellt wird". Reiser sagt von diesem Le Chatelier'schen Pyrometer zum Schlufs [1]): „Wir haben also durch das in jüngster Zeit zu so hoher Vollkommenheit ausgebildete Pyrometer ein Mittel, die Schwierigkeit, welche in der richtigen Temperaturgebung für das Härten liegt, wenigstens bei Anwendung des Muffelofens auf das geringste Mafs zurückzuführen, und es kann die möglichst allgemeine Einführung desselben daher nicht eindringlich genug empfohlen werden." Das gilt auch für das Metallhüttenfach, im Betrieb und im Laboratorium.

Das Le Chatelier'sche Pyrometer haben auch v. Jüptner und Toldt in ihren beachteten und beachtenswerthen „Chemisch-calorischen Untersuchungen über Generatoren und Martinöfen" (Leipzig 1900) zur Bestimmung der höheren Temperaturen benutzt, während für niedere Temperaturen das Wasserstoff-Quecksilberthermometer, für höhere noch das Siemens'sche Calorimeter und das Graphitpyrometer von Steinle und Hartung Anwendung fanden. Auch in der Praxis empfiehlt sich dauernd die Benutzung einfacher und billiger Instrumente, wie der genannten Thermometer für Temperaturmessungen, des Flutometers von Zaruba für Zugmessungen, während daneben und als Controlinstrumente unter Anderem das Le Chatelier'sche Pyrometer und das Differentialmanometer von König angewendet werden können.

Aus dem Gebiete der Metallhüttenkunde sind die neuen Auflagen von Schnabel's [2]) Handbuch der Metallhüttenkunde, Band I

---

[1]) S. 63. — [2]) Vergl. Berg- u. hüttenm. Zeitung 1901, S. 596.

(Berlin 1901), von H. O. Hofman's[1]) The Metallurgy of lead and the desilverization of base bullion (New York 1901), von Peters, Modern Copper Smelting (New York 1901), von Hixon, Notes on lead and copper smelting and copper converting (New York 1900) zu nennen, sowie die neue Metallurgie des Silbers von Collins, The metallurgy of lead and silver, part II, Silver (London 1900).

Werthvoll, wie immer, ist auch wieder der neue Band von Mineral Industry (Band IX, New York 1901) des zu früh verstorbenen Rothwell; ebenso der achte Jahrgang der Statistischen Zusammenstellungen über Blei, Kupfer, Zink, Zinn, Silber, Nickel, Aluminium und Quecksilber, herausgegeben von der Metallgesellschaft und der Metallurgischen Gesellschaft (Frankfurt am Main 1901).

Das neue Jahrbuch für das Berg- und Hüttenwesen im Königreich Sachsen enthält noch einen durch hübsche graphische Darstellungen erläuterten Vortrag Kochinke's über das Metallausbringen beim Freiberger Bergbau und Hüttenbetriebe im 19. Jahrhundert. Pünktlich erschien wieder das Jahrbuch der Elektrochemie von Nernst und Borchers.

Zu nennen ist hier noch das Werk von Jordis, Die Elektrolyse wässeriger Metallsalzlösungen (Halle 1901), das den dankenswerthen Versuch macht, die Galvanoplastik und die Galvanostegie vom Recept zu befreien und sie auf Grund der Erkenntnisse der physikalischen Chemie mehr einsichtsvoll arbeiten zu lassen.

Technisches. Neben den Fortschritten der magnetischen Aufbereitung (siehe weiter unten) mag hier der Elmore'schen Oelaufbereitung[2]) gedacht werden. Elmore fand durch Zufall, dafs feine Schüppchen aus Schwefelkies und Kupferkies, die vielleicht Silber und Gold enthalten, an Oel- und Fettflecken hängen bleiben, während sie vom Wasser fortgeführt werden, und gründete darauf sein System der Oelaufbereitung.

Eisenhüttenfach[3]).

Geschichtliches.

Ueber den amerikanischen Eisenhüttenbetrieb in früherer Zeit hielt John Fritz[4]), ein verdienter amerikanischer Eisenhüttenmann, vor dem Franklin Institute aus seinen Erinnerungen einen gediegenen Vortrag, aus dem Ledebur[5]) Einiges wiedergiebt: Bis zum Jahre 1840 wurde alles Roheisen in den Vereinigten Staaten mit Holz-

[1]) Vergl. Berg- u. hüttenm. Zeitung 1901, S. 620. — [2]) C. Blömeke, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1901, S. 307; D. Dörffel, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1901, S. 177. — [3]) Umfafst den Bericht über 1900 u. 1901 (siehe dieses Jahrb. 10, 293, Anmerkung). — [4]) Journal of the Franklin Institute 148, 437. — [5]) Stahl u. Eisen 1900, S. 266.

kohle erzeugt; seit 1840 begann man die Hochöfen mit mineralischen Kohlen zu betreiben. 1864 wurde das Bessemer-Verfahren eingeführt, Anfangs nicht ohne bedeutende Schwierigkeiten.

Magnetische Aufbereitung der Eisenerze.

Ueber die magnetische Aufbereitung der Eisenerze sprach Wedding[1]) auf dem internationalen Berg- und hüttenmännischen Congrefs, der im Sommer 1900 bei Gelegenheit der Pariser Weltausstellung stattfand. Im Anschlufs daran machte H. Smits[2]) weitere Mittheilungen über das Wetherill-Verfahren und besonders über die Anlage in Lohmannsfeld im Siegerlande. Smits führt die ungefähre magnetische Erregbarkeit der Eisenerze, verglichen mit dem metallischen Eisen nach Pflücker, wie folgt an:

Eisen	100 000
Fe_3O_4 (Magnetit, Magneteisenerz)	40 227
Siderit	761
Hämatit	714
Raseneisenstein	296

ferner:

Hausmannit, Mn_3O_4	167

Die Selbstkosten auf der Grube Lohmannsfeld, wo Spatheisenstein und Zinkblende magnetisch getrennt werden, giebt er zu 1,35 bis 1,40 Mk. für die Tonne verarbeitete späthige Blende an, im Durchschnitt mehrerer Jahre, bei vollem Betriebe, ohne Amortisation, und hebt die wirthschaftliche Bedeutung der magnetischen Aufbereitung für die dortigen Verhältnisse hervor.

Zu Grängesberg in Schweden findet die magnetische Aufbereitung der Eisenerze nach Glinz[3]) mittelst der Apparate Wenström's, in anderen Theilen Schwedens mittelst Monarch-Apparate statt.

Naphtafeuerung.

In Amerika ist die Verwendung von rohem Petroleum auf wenige Hüttenanlagen in Pennsylvanien beschränkt, weil Amerika neben dem Petroleumreichthum grofse Schätze an mineralischen Kohlen besitzt. In Rufsland dagegen dienen die Petroleumrückstände, russisch Astatki, auch Masut genannt, welche bei der Destillation des Rohpetroleums zurückbleiben und dem Gewichte nach die Hälfte des letzteren ausmachen, auch in den Eisenhüttenbetrieben als werthvoller Brennstoff. J. Preiner[4]) berichtet darüber. Zwar im Schachtofenbetriebe ist die Petroleumfeuerung nicht anwendbar, da ist vielmehr zur Lockerung der Beschickungssäule fester Brennstoff nöthig; dagegen steht sie bei fast allen anderen

[1]) Stahl u. Eisen 1900, S. 861. — [2]) Ibid. 1900, S. 1186. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 53. — [4]) Stahl u. Eisen 1900, S. 424.

hüttenmännischen Anlagen, bei Martin- und Tiegelstahlöfen, bei Puddel-, Schweifs- und Glühöfen, bei Oefen zum Trocknen von Gufsformen, zum Cementiren von Eisen, bei Heizungen, Pfannenvorwärm- und Schmiedefeuern, sowie bei Oefen zum Brennen von Thon und Ziegeln in Anwendung. Besser als die Petroleumheizung mit Schalenfeuerung ist die Tropfenfeuerung, besser als beide die Forsunkenfeuerung. Die Forsunka ist eine Zerstäubungsvorrichtung für Naphta, die ursprünglich mit Dampf, jetzt aber schon häufig mit Prefsluft betrieben wird. In der Regel sind es zwei in einander gesteckte Röhren, durch deren innere die Naphta, durch deren äufsere Dampf oder Luft strömt, welche die Naphta beim Ausfliefsen erfafst und zerstäubt, mit Luft in enge Berührung bringt und so eine rasche Verbrennung ermöglicht. Ein besonderer Vergasungsraum ist nicht nöthig und der Verbrennungsraum befindet sich im Ofen selbst.

Aufser der Einfachheit hat die Forsunkenfeuerung die Vortheile, dafs man der Flamme jede Gestalt, Richtung und Länge geben, den Zuflufs von Brennstoff genau regeln und die verschiedensten Temperaturen erzielen kann.

Hochofenconstructionen.

F. Burgers[1]) berichtet über eine neue Hochofenconstruction, die in der Hauptsache den Ofenschacht betrifft, der in Eisen construirt ist, statt wie bisher in etwa ein Meter starkem Ofenmauerwerk. Der Grund dafür ist der, dafs das übliche feuerfeste Mauerwerk chemisch und mechanisch stark angegriffen wird. Der Vorschlag, einen mit Wasser berieselten Blechmantel als Hochofenschacht zu verwenden, war bereits früher von Sorge gemacht worden. Auch der verstorbene F. Büttgenbach hatte ähnliche Vorschläge, jedoch ohne praktische Constructionsangaben gemacht. Zur Zeit des Burgers'schen Vortrages auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, im Juni 1900, stand nun ein solcher Ofen auf der Hütte Vulkan bei Duisburg am Rhein schon fast ein Jahr im Betrieb und gab zu der Hoffnung Aussicht, dafs er sich als ein Dauerbrandofen erweisen werde. Er ist auf Seite 677 a. a. O. abgebildet und besteht nur im obersten, kälteren Theile aus Mauerwerk. Die Befürchtung, die Berieselung könne dem Ofen zu viel Wärme entziehen, hat sich nicht bewahrheitet; zur Zeit des Vortrages gebrauchte der Ofen dreiviertel Cubikmeter Spritzkühlwasser in der Minute, welches dabei um 20° C. erwärmt wurde.

Sonstige neuere ausgeführte amerikanische Hochofenconstructionen und Anlagen, und zwar die Youngstown-Hochöfen

---

[1]) Stahl u. Eisen 1900, S. 675, 1105.

der National Steel Company, die Hochofenanlage Columbus, Ohio, einen Hochofen gleichfalls amerikanischer Construction auf dem Hüttenwerke zu Mariupolsk beschrieben nach ausländischen Quellen unter Beifügung von Abbildungen F. W. Lürmann [1]) und A. Brezgunow [2]).

Hochofenbetrieb.

Ueber die Entwickelung des amerikanischen Hochofenbetriebes mit Anthraciten berichtete Samuel Thomas [3]) auf der Herbstversammlung 1899 des American Institute of Mining Engineers. Thomas' Vater, 1794 in Südwales geboren, ein selbstgemachter Mann, der als 17 jähriger Junge als Lehrling auf einem Eisenwerke eintrat und fünf Jahre später die Betriebsleitung der Hochöfen, Erz- und Kohlengruben der Yniscedwin-Eisenwerke übernahm, versuchte in dieser Stellung, in dem Glauben, dafs die Vorsehung nicht ohne Absicht Erz und Anthracit neben einander gelegt habe, vom Jahre 1820 ab, den Koks wenigstens theilweise durch den Anthracit von Südwales zu ersetzen, mit Erfolg jedoch erst dann, als Neilson im Jahre 1828 die Anwendung heifsen Windes beim Hochofenbetriebe eingeführt hatte. Nach erfolglosen Versuchen pennsylvanischer Werke holte eine dortige Gesellschaft Thomas im Jahre 1838 nach dort. 1840 wurde der erste Anthracithochofen Pennsylvaniens angeblasen; 1846 gab es in Nordamerika bereits 40 mit Anthracit betriebene Hochöfen. — Wesentlich schwefelreicher, dagegen ärmer an Asche als der amerikanische Anthracit ist der Anthracit Südrufslands. Besonders die leicht zerspringenden, aus steil aufgerichteten Flözen dort gewonnenen Anthracite enthalten viel organischen Schwefel. Dieses Zerspringen des Anthracits im Ofen erschwert, wie überall bei Anthracitverwendung, den Hochofenbetrieb. Bei jedem Stillsetzen des Ofens, bei Stichreparaturen, selbst nach dem Abstich des Eisens setzt sich Anthracitpulver unten in den Ofen nieder. Daher ist es zweckmäfsig, jeweilig nach dem Abstich fünf bis zehn Minuten nur mit der halben Windpressung zu blasen und auf einen neuen heifsen Winderhitzer umzuwechseln, damit durch die erhöhte Windtemperatur der Anthracitstaub nach Möglichkeit sich entzünden und verbrennen kann. Unterläfst man dieses Mittel, so sammelt sich immer mehr Anthracitpulver im Ofen, bäckt mit Kalk und gesinterten Massen an den Ofenwandungen an, die Beschickung beginnt zu hängen und schliefslich dringen der Anthracitstaub und sein Gemenge in die Formen und das Gestell ein, und der Ofen droht zu ersticken.

---

[1]) Stahl u. Eisen 1900, S. 141 (Youngstown); S. 639 (Columbus). — [2]) Ibid. 1901, S. 914 (Mariupolsk). — [3]) Ibid. 1900, S. 1137.

Das Alles kann sich innerhalb fünf bis sechs Stunden abspielen. Liegt diese Gefahr vor, so kann man sie dadurch abwenden, dafs man eine halbe bis eine Stunde lang etwa zwei bis acht Fafs Naphta oder Petroleum in den Ofen hineinbläst. Dadurch wird eine solche Hitze im Gestell erzielt, dafs aller Anthracitstaub verbrennt und der Wind wieder durch die Ofensäule dringen kann [nach Oscar Simmersbach[1]), Hochofendirector in Sulin, Südrufsland].

Interessant ist die lange Ofenreise und dauernde grofse Leistung eines Hochofens der Edgar Thomson-Gruppe der Carnegie Steel Co., der am 13. März 1894 angeblasen wurde, bis zur Berichtszeit (4. Mai 1901, Iron Age) noch im guten Zustande war und weitere zwei bis drei Jahre Betriebszeit erhoffen liefs[2]).

Die physikalisch-chemischen Vorgänge im Hochofen.

Den chemischen und physikalischen Verlauf des Hochofenschmelzens hat Ledebur in der neuen Auflage seines Handbuches der Eisenhüttenkunde (Band II, S. 519 ff., 1899) eingehend und anregend dargestellt, die allgemeinen Vorgänge im Hochofen, den Einflufs der Windpressung und Windmenge, den Einflufs der Winderhitzung auf die Vorgänge im Hochofen, den Gargang und Rohgang.

Es geht daraus (S. 524) klar hervor, weshalb die Verwendung rohen Kalksteins gegenüber gebranntem Kalkstein sowie mitunter auch der Zusatz ungerösteten Spatheisensteins u. dergl. von Nutzen ist und sein kann: im anderen Falle entsteht oder kann entstehen „Oberfeuer“, d. h. es geht das Feuer zu hoch im Ofen hinauf, die Beschickung schmilzt zu früh und die Reduction des Eisenoxyduls findet nicht mehr im wünschenswerthen Mafse durch Kohlenoxydgas, sondern fast nur noch durch festen Kohlenstoff statt, was einer Brennmaterialverschwendung gleichkommt. Aus dem gleichen Grunde kann auch ein Zusatz von Anthracit zum Koks unter Umständen zweckmäfsig sein; so kam im Kaukasus ein Fall vor, dafs der neue Betriebsleiter beim Verschmelzen der Kupfererze im Schachtofen den Anthracitzusatz durch Koks ersetzen liefs. Dadurch stieg das Feuer zu hoch in dem niedrigen Schachtofen hinauf und die Folge war eine Schädigung des Betriebes[3]).

Ueber die entschwefelnde Wirkung von Kalk und Magnesia im Hochofen sind im hüttenmännischen Laboratorium der Columbia-Universität zu New York Untersuchungen angestellt, über welche O. R. Foster dem American Institute of Mining Engineers im

[1]) Stahl u. Eisen 1901, S. 1090. — [2]) Ibid. 1901, S. 601. — [3]) Privatmittheilung.

September 1899 berichtet hat[1]). Die Versuche bestätigten zunächst, dafs die basischen Schlacken eine stärker entschwefelnde Wirkung haben als die sauren Schlacken. Die kalkreichen Schlacken wirken stärker als die magnesiareichen Schlacken, doch wird diese letztere Wirkung durch den Gehalt an Kieselsäure wesentlich mit beeinflufst.

Zur Natur der Hochofenschlacke.

Bezüglich der Natur der Hochofenschlacken kommt L. Blum[2]) zu den nachstehenden drei Schlufsfolgerungen: 1. Der Thonerdegehalt einer basischen Hochofenschlacke übt auf die Eigenschaften derselben weder einen basischen noch einen sauren Einflufs aus; er verhält sich neutral. 2. Der basische Charakter einer Schlacke ist stets abhängig von einem bestimmten Kalkgehalte derselben, welcher, nach Abzug des an Schwefel gebundenen Kalkes, noch immer so hoch sein mufs, um mit der vorhandenen Kieselsäure ein Sesquicalciumsilicat von der Formel $3\,CaO\,.\,2\,SiO_2$ bilden zu können. 3. Die basischen Hochofenschlacken sind deshalb im Sinne der Ledebur'schen Lösungstheorie als ein Sesquicalciumsilicat aufzufassen, in welchem Thonerde und die anderen neben dem Kalke vorhandenen RO-Basen als indifferente Körper in Lösung sich befinden.

In einer der Herbstversammlung des Iron and Steel Institute vorgelegten Arbeit sucht H. v. Jüptner[3]) die von Ledebur ausgesprochene Ansicht, dafs die Schlacken als Lösungen zu betrachten seien, zu begründen und weiter zu entwickeln. Als Schlackengemengtheile findet er die Silicate: $(RO)_2\,.(SiO_2)_3$; $RO\,.\,SiO_2$; $(RO)_2\,.\,SiO_2$; $(RO)_3\,.\,SiO_2$; ferner $RO\,.\,R_2O_3$ (Spinell, Magnetit u. s. w.) und freie RO-Basen.

Geschichtlich mag hier angemerkt werden, dafs die Auffassung der Schlacken als Lösungen in einander bereits in Percy's Metallurgie, Band I, übertragen und bearbeitet von F. Knapp, Braunschweig 1863, auf Seite 23 mit den Worten zum Ausdruck gebracht ist: „Die Constitution (nämlich der Schlacken) kann bestimmt oder unbestimmt sein. Wenn sie unbestimmt ist, so ist die Schlacke entweder ein Gemisch von zweien oder mehreren bestimmten Silicaten mechanisch mit anderen Substanzen gemengt — oder eine Auflösung von einem Silicat in dem anderen."

Zum Kleingefüge des Roheisens.

Die von K. Glinz[4]) ausgesprochene Ansicht, dafs es möglich sei, auch bei der gleichen chemischen Zusammensetzung, Holz-

[1]) Stahl u. Eisen 1901, S. 1203. — [2]) Ibid. 1901, S. 1024. — [3]) Ibid. 1900, S. 1105; vergl. auch v. Jüptner, Grundzüge der Siderologie 1 (1900), 247 ff. — [4]) Stahl u. Eisen 1899, S. 1061; 1900, S. 38.

kohlenroheisen vom Koksroheisen unter dem Mikroskop zu unterscheiden, wird von E. Heyn[1]) in ihrer Allgemeinheit bestritten, wohl aber giebt Heyn zu, dafs die Temperatur des abgestochenen Eisens, „welche im Allgemeinen beim Holzkohlenofen und Kokshochofen verschieden sein wird“, einen mafsgebenden Einflufs auf die Gefügebildung haben kann.

Die Reinigung der Gichtgase und ihre unmittelbare Verwendung zum Betrieb von Gasmotoren.

E. Theisen[2]) berichtet über seinen patentirten Centrifugal-Gaswascher, von dem kurz zuvor einer auf dem Werke des Hörder Bergwerks- und Hüttenvereins aufgestellt wurde. Er soll das Hochofengas vom Gichtstaub und vom Wasserdampf befreien und beruht darauf, dafs das Gas in einer Centrifuge durch das in schnellster Bewegung und feinster Vertheilung befindliche Waschwasser geprefst wird.

Ueber die Verwendung der Hochofengase zur unmittelbaren Krafterzeugung, einschliefslich der nöthigen Reinigung, hielt F. W. Lürmann[3]) auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute im März 1901 einen ausführlichen, durch Abbildungen erläuterten, mit lebhaftem allseitigen Beifall aufgenommenen Vortrag, der weitere Kreise[4]) gezogen hat. Lürmann stellte zunächst allgemein den erfreulichen Fortschritt der Angelegenheit fest und belegt ihn mit Zahlen: am 18. April 1901 waren ausgeführt oder im Bau begriffen Gichtgasmotoren für zusammen 77 545 Pferdestärken. Davon entfallen 58 Proc. auf Deutschland, nächstdem folgen Luxemburg, Belgien und Frankreich. Amerika hatte noch nichts, England wenig in der Angelegenheit gethan. — Dann berichtet Lürmann über die Einrichtungen zur Beseitigung des Flugstaubes und des Wasserdampfes und stellt[5]) die Ergebnisse der verschiedenen Systeme auf den einzelnen Werken in einer übersichtlichen Tabelle zusammen. Man sieht, wie die Reinigung des Gases vom Flugstaub meist vollständig, diejenige vom Wassergehalt immerhin erheblich gelingt. — Dann geht der Vortragende zur Besprechung der Gasmotoren über, von denen mehrere je 1200pferdige, sowie auch kleinere abgebildet werden. Sie dienen zum Betriebe von Elektromotoren, von Gebläsen und so fort. — Zum Schlufs spricht Lürmann über die Einrichtungen zur Ersparnifs von Hochofengas und über die Verwendung desselben und bespricht da die Gasfänge mit doppeltem Verschlufs, den Neumark'schen und den Buderus'schen. Als

---

[1]) Stahl u. Eisen 1900, S. 36, 100. — [2]) Ibid. 1900, S. 1037. — [3]) Ibid. 1901, S. 433 ff., 489 ff. — [4]) Ibid. 1901, S. 619 (Lürmann), 709 (Lencauchez), 759 (Theisen u. Lürmann), 1154 (Lürmann). — [5]) Ibid. 1901, S. 457.

die Vortheile des doppelten Gichtverschlusses führt er an: 1. die Vermeidung der Gasverluste beim Gichten, 2. die Verhütung von Explosionen, 3. die Verminderung des Gichtstaubes, 4. die gröfsere Haltbarkeit der Glocke. Er führt an, dafs die Hochofengase in Gasmaschinen 3,6 mal mehr leisten, als wenn man mit ihnen Dampf erzeugt und dann damit Maschinen betreibt. Eine Tabelle über die Zusammensetzung der Gichtgase und ihre Leistungsfähigkeit in den Motoren beschliefst den zeitgemäfsen Vortrag.

Die weiter hierzu angeführten Aufsätze behandeln die besonders wichtige Frage der Gasreinigung, besprechen die Theisen'sche Einrichtung, die Verwendung von Ventilatoren mit eingespritztem Wasser zum gleichen Zwecke und so fort.

Der letzte angezogene Aufsatz Lürmann's [1]) giebt eine werthvolle Zusammenstellung der Werthe von Gichtgasen verschiedener Hochöfen Deutschlands. Die Wärmemenge, welche ein Cubikmeter der aufgeführten Gase bei der Verbrennung entwickeln kann, schwankt bei den einzelnen Hochöfen von 691,6 bis zu 978,1 Wärmeeinheiten; der Durchschnitt ergiebt 877,6 Wärmeeinheiten [2]). Lürmann sagt zum Schlufs: „Von der durchschnittlichen Wärmemenge von 877,6 Wärmeeinheiten, welche ein Cubikmeter Gas entwickeln kann, weifs man jetzt, dafs sie für einen gesicherten Betrieb einer Gasmaschine mehr als genügend ist. Wenn es richtig ist, dafs eine Pferdestärken-Stunde einer Hochofengasmaschine 3000 Wärmeeinheiten erfordert, dann würde man von Gasen, welche 877,6 Wärmeeinheiten entwickeln, 3,4 cbm gebrauchen".

Zum Siemens-Martin-Verfahren der Flufseisengewinnung.

Talbot, Bertrand-Thiel, Daelen-Pszcolka und Andere haben versucht, die Selbstkosten des Martinflufseisens herabzumindern und letzteres in dem Kampfe mit dem Thomasflufseisen gleichzustellen [3]).

Das Talbot-Verfahren. Der Zweck des Verfahrens von Benjamin Talbot ist, das Siemens-Martinverfahren der Flufseisenherstellung continuirlich zu gestalten. Nach einem Aufsatze in der Zeitschrift Stahl und Eisen vom 1. März 1900 [4]) ist dieses Verfahren auf den „Pencoyd Iron Works" der A. & P. Roberts Company seit dem September 1899 regelmäfsig im Betriebe. Es besteht darin, dafs man zu einem Stahlbade Zusätze von geschmolzenem Roheisen hinzufügt, während man andererseits entsprechende Mengen Stahl abgiefst. Der Ofen hat ein Fassungsvermögen von etwa 72,5 Tonnen. Auf der einen Seite hat er eine

[1]) Stahl u. Eisen 1901, S. 1154. — [2]) Grofse Calorien. — [3]) F. Grassmann, Thomas- oder Martin-Flufseisen?; Stahl u. Eisen 1901, S. 1021. — [4]) Ibid. 1900, S. 263.

Thür, durch welche die Schlacke abgezogen wird, ferner zwei weitere Thüren zur Einführung des im Cupolofen geschmolzenen Roheisens; auf der gegenüber liegenden Seite ist der Abstich. Da ein einzelner Cupolofen, der erforderlichen Reparaturen wegen, für einen continuirlichen Betrieb nicht ausreicht, war schon zur Berichtszeit ein zweiter Cupolofen im Bau. Talbot empfiehlt auch, das flüssige Roheisen gleich vom Hochofen aus als Einsatz zu verwenden; in Pencoyd mufste das unterbleiben, weil Hochöfen dort fehlen.

Gerühmt wird, neben anderen Vortheilen, die Schnelligkeit der Reaction, welche bei dem Dauerbetriebe eine grofse Wochenleistung erzielen lasse.

Nach einer Mittheilung der „Iron and Coal Trade's Review“ [1]) sollen in England weitere Talbot-Oefen in Frodingham und auf den Dowlais Works gebaut werden.

Das Bertrand-Thiel-Verfahren. Je höher beim Martin-Verfahren der Roheisensatz ist, um so stärker mufs gefrischt werden. Man hat zwar versucht, die Kohlenstoffverbrennung in anderer Weise als durch Erzzusatz zu beschleunigen, durch Einführen von Prefsluft in das geschmolzene Metallbad, sei es im Martinofen selbst, sei es in einer zwischen dem Hochofen und dem Martinofen eingeschalteten Bessemerbirne, doch bisher ohne dauernden wirthschaftlichen Erfolg. Das Bertrand-Thiel-Verfahren sucht nun die Schwierigkeiten, welche sich der Verarbeitung eines an Roheisen reichen Einsatzes mit entsprechend reichlichem Erzzusatz entgegenstellen, dadurch zu verringern, dafs mehrere Martinöfen im Betriebe so vereinigt werden, dafs der erste zum Einschmelzen des Roheisens mit einem Theile des Erzzusatzes dient, während der zweite und unter Umständen ein dritter Ofen zum Frischen und Entphosphorn bestimmt ist [2]).

In einer Mittheilung der „Iron and Coal Trade's Review“ [3]) heifst es, dafs der Bertrand-Thiel-Procefs demnächst in Brymbo und auf den Round Oak Works in England zur Einführung gelangen dürfte. Ebenda wird vorgerechnet, dafs die Selbstkosten auf die Tonne Stahlblöcke sich in zwei Fällen von 5 £ 3 s 3 d auf 4 £ 5 s 9 d und auf 4 £ 4 s 5 d ermäfsigen sollen.

F. Grassmann kommt in seiner angezogenen Untersuchung [4]) durch Berechnung und Gegenüberstellung der Selbstkosten zu dem Schlusse, dafs sowohl das Bertrand-Thiel-Verfahren wie auch das Talbot-Verfahren für deutsche Verhältnisse wenig Aussicht auf Erfolg haben, weil sie immer noch theurer arbeiten würden als das Thomas-Verfahren. Dasselbe gelte vom Daelen-Pszcolka-

[1]) Stahl u. Eisen 1900, S. 1023 (October 1900). — [2]) Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde 3 (1900), 982; Literaturnachweis ebenda S. 1004. — [3]) Stahl u. Eisen 1900, S. 1023. — [4]) Ibid. 1901, S. 1023.

Verfahren und, unter normalen Marktverhältnissen, auch von dem gewöhnlichen Schrottschmelzverfahren im Martinofen, so dafs Alles in Allem der Thomas-Procefs gegenüber allen anderen Frischprocessen noch einen bedeutenden Vorsprung besitze. Geeignet seien für diese letzteren Verfahren nur hochprocentige Erze, die in Deutschland nur in ganz beschränktem Mafse zu finden seien. O. Thiel[1]) bestreitet die Richtigkeit der Grassmann'schen Ausführungen und kommt zu dem Schlusse, dafs die Zukunft dem Martin-Processe gehöre.

An weiteren Arbeiten zum Siemens-Martin-Verfahren der Flufseisengewinnung seien genannt diejenige von P. Eyermann[2]), „zur Frage der kippbaren Martinöfen"; der Vortrag, den Fritz Lürmann jr.[3]) im Juni 1900 über „die neueren Fortschritte in der Flufseisenerzeugung" auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute hielt, und der Aufsatz von R. M. Daelen und L. Pszcolka[4]) „über neuere Formen von Herdschmelzöfen für Flufseisen".

Eisen und seine Legirungen.

Eisen. Osmond[5]) hat die zum Theil widerstreitenden Untersuchungen über die untere Grenze des kritischen Punktes A_2, der unter Anderem durch die Veränderung der magnetischen Eigenschaften des Eisens gekennzeichnet ist, kritisch gesammelt und verglichen. H. Kamps[6]) berichtet darüber und fafst das Ergebnifs der Osmond'schen Untersuchung dahin zusammen, dafs die untere Grenze des kritischen Punktes A_2 für Eisensorten verschiedener Zusammensetzung bei sehr verschiedenen und wesentlich niedrigeren Temperaturen liege, als bisher angenommen, so dafs man allgemein statt von einem kritischen Punkte A_2 von einer kritischen Zone A_2 zu sprechen habe. Das für die Herstellung von Dynamoblechen verwendete Flufseisen werde, fügt Kamps hinzu, nach den Untersuchungen von Morris und Howe den kritischen Punkt bei etwa 350° C. haben. Einen scheinbaren Widerspruch zwischen Wissenschaft und Praxis erklärt Kamps dadurch, dafs auch der Härtungskohlenstoff, die Korngröfse, sowie die Möglichkeit einer Allotropie der aufser Kohlenstoff dem Eisen noch beigemengten Elemente von Einflufs auf die magnetische Brauchbarkeit sein können, während Osmond annehme, dafs die magnetischen Gröfsen lediglich von dem Verhältnisse von β-Eisen zu α-Eisen abhängig seien, und dafs der Härtungskohlenstoff nur mittelbar darauf einwirke.

---

1) Stahl u. Eisen 1901, S. 1305. — 2) Ibid. 1900, S. 310. — 3) Ibid. 1900, S. 769. — 4) Ibid. 1901, S. 50. — 5) The Metallographist, Juli 1899. — 6) Stahl u. Eisen 1900, S. 988.

Im Anschlufs hieran sei auch die Arbeit von H. Kamps[1]) über die magnetischen Eigenschaften von gehärtetem Stahl erwähnt.

Eisen und Kohlenstoff. Bezüglich der Theorie der Eisen-Kohlenstofflegirungen nach Osmond und Roberts-Austen[2]) mag auf die Bearbeitung von E. Heyn[3]) hier ausdrücklich hingewiesen werden.

Eisen und Aluminium. Einflufs des Aluminiums auf Gufseisen. Durch frühere Versuche Keep's, Borsig's und Hogg's ist erwiesen, dafs ein dem Roheisen zugesetzter Aluminiumgehalt ähnliche Einflüsse wie ein Siliciumgehalt ausübe, d. h. das Sättigungsvermögen des Eisens für Kohlenstoff abmindere und die Graphitbildung befördere, und dafs schon geringe Mengen Aluminium ausreichend seien, eine deutliche Wirkung in dieser Richtung hervorzurufen. Hogg machte aufserdem die im ersten Augenblicke sehr auffällige Beobachtung, dafs jener Einflufs des Aluminiums auf die Graphitbildung in das Gegentheil umschlage, d. h. dafs die Graphitbildung erschwert werde, sobald eine ziemlich niedrig liegende Grenze des Aluminiumgehaltes, etwa 1 Proc., überschritten werde.

Neuere Versuche von G. Melland und H. W. Waldron haben nach Ledebur[4]) diese Manchem vielleicht zweifelhaft erscheinende Angabe Hogg's bestätigt.

Eisen und Wasserstoff. Durch die Versuche Müller's und später Stead's ist festgestellt worden, dafs das Gas, welches Flufseisenblöcke beim Anbohren entlassen, hauptsächlich aus Wasserstoff besteht, auch wenn, wie gewöhnlich, das geschmolzene Metall bei der Herstellung der Einwirkung anderer Gase, wie Stickstoff und Kohlenoxydgas, in erheblich höherem Mafse ausgesetzt war. Es scheint daraus hervorzugehen, dafs das Eisen eine innigere physikalische Beziehung zum Wasserstoff als zu den anderen genannten Gasen hat. E. Heyn[5]) hat die Einwirkungen, welche durch Glühen von Eisen im Wasserstoffgas hervorgerufen werden, in der Mechanisch-Technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg experimentell untersucht. Diese Arbeit dürfte wissenschaftlich und praktisch Werth haben. Es sei hier im Ganzen darauf hingewiesen. Die Versuchstemperaturen bewegten sich zwischen 730 und 1000° C.[6]).

Eisen und Silicium. Eine Arbeit von E. Heyn[7]) über den Einflufs des Siliciums auf die Festigkeitseigenschaften des Flufsstahles kommt zu den folgenden Ergebnissen:

---

[1]) Stahl u. Eisen 1901, S. 156. — [2]) Proc. Inst. Mech. Eng. 1899, Februar; Fünfter Bericht an das Alloys Research Committee von Roberts-Austen. — [3]) Stahl u. Eisen 1900, S. 625. — [4]) Ibid. 1901, S. 54. — [5]) Ibid. 1900, S. 837. — [6]) Weiter vergl. E. Heyn, ibid. 1901, S. 913. — [7]) Ibid. 1901, S. 460.

a) Beim Studium der Einwirkung des Siliciumgehaltes auf das mechanische Verhalten des Stahles seien, aufser den unmittelbaren Einflüssen des Siliciums selbst, Nebenumstände zu berücksichtigen, z. B. die Art und Weise, wie das Silicium in den Stahl gelangt ist, die Art des Ofenganges bei der Erzeugung des Stahles, der Gehalt des Materials an legirten Gasen u. s. w., deren Einflufs unter Umständen von höherer Gröfsenordnung sein könne als der unmittelbar dem Silicium zukommende.

b) Der unmittelbare Einflufs des Siliciums scheine, soweit aus den Versuchen geurtheilt werden könne, auf eine Erhöhung der Bruchfestigkeit und Erniedrigung der Zähigkeit des Materials gerichtet zu sein.

c) Die Anschauung Wahlberg's, dafs beim Erstarren des Materials legirt zurückbehaltene Gase, besonders Wasserstoff, ein ungünstigeres Verhalten des Stahles bei der Abschreckprobe herbeiführen könnten, habe Manches für sich und erhalte eine Stütze durch die in der Mechanisch-Technischen Versuchsanstalt gemachten Beobachtungen über Eisen und Wasserstoff. Wenn das Silicium das Eisen befähige, die im flüssigen Zustande gelösten Gase ganz oder theilweise auch im festen Zustande gelöst zu halten, so werde vielfach ein gröfserer Siliciumgehalt mit einem höheren Gehalte an legirten Gasen zusammenfallen. Es könnten dann die von Letzterem herrührenden Einflüsse auf Rechnung des Siliciumgehaltes gesetzt werden, wodurch die Verschiedenheit in den Ansichten über die Einwirkung des Siliciums eine Erklärung finde.

Aluminium.

Die Aluminiumgewinnung auf der Erde stieg im Jahre 1900 auf 7743 Tonnen gegen 6048 Tonnen im Vorjahre. Den Hauptantheil daran haben die Vereinigten Staaten von Amerika mit über 3000 Tonnen, an zweiter Stelle folgen die Werke der Aluminium-Industrie-Actiengesellschaft zu Neuhausen in der Schweiz, zu Rheinfelden in Baden und zu Lend-Gastein in Oesterreich mit im Ganzen 2500 Tonnen, an dritter Frankreich mit 1500 Tonnen. Die Werke in Rheinfelden und Lend-Gastein sind erst seit dem Jahre 1899 im Betriebe [1]).

An den Niagara-Fällen hat die Pittsburg Reduction Co. ihre Anlage um vier neue Stromerzeuger vermehrt, so dafs die beiden Werke jetzt im Ganzen über 10 000 Pferdestärken verfügen. Die neuen Werke an den Shawinigan-Fällen in Canada sollten im Jahre 1901 mit 5000 Pferdestärken in Betrieb kommen [2]).

[1]) Statistische Zusammenstellungen der Metallgesellschaft und der Metallurgischen Gesellschaft zu Frankfurt a. M., Juli 1901. — [2]) Mineral Industry 1901, S. 20 f.

Blei.

Im Vordergrunde des Interesses steht das Huntington-Heberlein-Verfahren [1]). Es ist wenig darüber veröffentlicht worden [2]), dagegen ist das Verfahren auf einer grofsen Anzahl von Werken der verschiedenen Erdtheile mit Erfolg theils eingeführt worden, theils in der Einführung begriffen. Seine Vortheile sind, neben der Schnelligkeit der Bleigewinnung, eine wesentliche Herabminderung der Betriebskosten und der Bleiverluste gegenüber der seither üblichen gewöhnlichen Röst- und Reductionsmethode der Bleigewinnung. Wie die letztere, giebt auch das Huntington-Heberlein-Verfahren das in den Erzen enthaltene Zink verloren. Von Verfahren, welche zur Gewinnung dieses Zinks dienen sollen, seien die nachfolgenden drei genannt: zunächst das der Chemischen Fabrik Marienhütte in Langelsheim am Harz [3]), welches die Gewinnung des in den Bleischlacken (vom Verschmelzen der Bleierze im Schachtofen) etwa enthaltenen Baryums als Chlorbaryum, sodann die Gewinnung des Zinks als Chlorzink, Beides durch Schmelz- und Laugeverfahren bezweckt. Dann das im vorigen Jahresberichte [4]) erwähnte Verfahren von Ashcroft und Swinburne zur Verarbeitung sulfidischer Bleizinkerze. Nach der Laboratorium-Untersuchung W. J. Huddle's [5]) dürfte dem Verfahren eine gesunde physikalisch-chemische Grundlage fehlen.

Wichtiger dürfte der dritte, bereits mehrfach mit Erfolg eingeschlagene Weg zur Verarbeitung zinkreicher sulfidischer Bleizinkerze sein, die, weil innig verwachsen, durch nasse Aufbereitung nicht wohl getrennt werden können. Er besteht darin, dafs man die geschwefelten Erze nach Möglichkeit durch Rösten in Metalloxyde überführt, sie dann durch Zusatz von Kohlenstoff in thönernen Retorten oder Muffeln, ähnlich wie bei der Zinkgewinnung, reducirt, bei einer Temperatur, die über dem Siedepunkte des Zinks [um 920° C. [6])] und unter dem Siedepunkte des Bleies [zwischen 1450 und 1600° C., nach Carnelley und Carleton-Williams [7])] liegt. Das Zink wird dann verflüchtigt und kann in Retorten flüssig aufgefangen werden, während das Blei in den Retorten oder Muffeln zurückbleibt. Der Schwierigkeit dieses naheliegenden Verfahrens, dafs nämlich die thönernen Destillationsgefäfse durch das Blei und seine Verbindungen stark angegriffen werden, soll man dadurch begegnen, dafs man den Thongefäfsen innen ein Koksfutter giebt oder sie ganz aus kohlenstoffhaltiger Thonmasse herstellt.

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 9, 277. — [2]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1899, S. 619; vergl. auch Berg- u. hüttenm. Ztg. 1899, S. 189. — [3]) D. R.-P. 112018. — [4]) Siehe dieses Jahrb. 10, 297. — [5]) Engin. a. Min. Journ. 71, 556; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1901, S. 532. — [6]) Bredig, Die Chemie der extremen Temperaturen 1901, S. 7. — [7]) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 2. Aufl., S. 121.

Als viertes Verfahren, welches dem gleichen Zwecke der Verarbeitung geschwefelter Blei-Zink-Mischerze dienen soll, mag noch das Verfahren von Ellershausen [1]) Erwähnung finden. Es besteht darin, dafs die sulfidischen Mischerze oxydirend derart erhitzt werden, dafs Blei und Zink verflüchtigt werden. In Wasser aufgefangen, soll dann das Zink dadurch von den Bleiverbindungen getrennt werden, dafs es, angeblich zumeist in Sulfat verwandelt, vom Wasser gelöst wird, während die Bleiverbindungen ungelöst bleiben. Das Versprechen der Gesellschaft, mittelst des Ellershausen-Verfahrens einen Reingewinn von 30 s auf die Tonne angekauftes Erz erzielen zu wollen, bezeichnet der Referent in der Berg- und hüttenmännischen Zeitung als im günstigen Falle naiv.

Die kleine Bleihütte von Sala in Schweden wird von K. Glinz [2]) in seinem Berichte über eine Studienreise durch die wichtigsten Erzgebiete Skandinaviens berührt. Sie stellt aus Erzen von dem uralten, jetzt ziemlich erschöpften Bergbau und aus fremden Erzen jährlich etwas über 1000 Tonnen Blei her. Die Bleierze werden im Schachtofen verschmolzen, und zwar die Stückerze unmittelbar, die Schlieche nach Röstung im Fortschaufelungsofen. Das Werkblei wird mit Zink entsilbert, der Reichschaum im Graphittiegel destillirt.

Gold.

Die Goldgewinnung auf der Erde betrug im Jahre 1898 432 327 kg, im Jahre 1899 468 695 kg, im Jahre 1900 385 103 kg. Der Ausfall erklärt sich durch den Krieg in Südafrika; die südafrikanische Republik gewann in den genannten drei Jahren 117 470, 109 782 und 10 846 kg, so dafs ohne den Ausfall vermuthlich eine weitere Steigerung der Goldgewinnung stattgehabt haben würde (Mineral Industry).

Für die Kupferplatten-Amalgamation des Goldes sollen sich nach Versuchen, die Edward Halse [3]) auf einer Goldgewinnungsanlage im Remediosdistrict, Antioquia, Columbia, im Grofsen angestellt hat, galvanisch versilberte Platten ungleich besser bewähren als die gewöhnlichen Kupferplatten.

Die Ausführung der Goldgewinnung mit Hülfe von Chlor auf den Mount Morgan-Werken in Queensland beschreibt E. W. Nardin [4]). Das Gold wird mit Chlorwasser ausgelaugt, nach dem Verfahren von Hall-Richard, einer Abänderung des Plattner'schen Verfahrens.

---

[1]) Schnabel, Metallhüttenkunde 1 (1901), 596; Engin. a. Min. Journ. 1900, Nr. 6; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1901, S. 196. — [2]) Ibid. 1902, S. 68. — [3]) Engin. a. Min. Journ. 71 (1901), 210; Mineral Industry 1901, S. 35; Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1901, S. 666. — [4]) Engin. a. Min. Journ. 71 (1901), 85; Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1901, Vereins-Mitthl., S. 84; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1901, S. 227; 1902, S. 108.

Grollet's[1]) Verfahren will das Gold durch Chlor unter Mitwirkung von Brom gewinnen; Beide sollen unter Druck zur Wirkung gebracht werden. Das Verfahren soll auf der Hütte zu Harfleur in Frankreich in Anwendung stehen und es ermöglichen, nicht nur das feinvertheilte, sondern auch das gröbere Gold zu gewinnen, ohne vorgängige Amalgamation[2]).

Alzugaray[3]) hat in England ein Patent genommen, Gold, Silber und andere Metalle durch Behandlung der zerkleinerten Erze mit Cyanidlösung, sowie mit gasförmigem Brom und Sauerstoff zu gewinnen [Brom siedet um 60° C.[4])].

Den jetzigen Stand der Goldgewinnung durch Aufbereitung, Amalgamation und anschliefsende Cyanidlaugerei mit elektrolytischer Ausfällung des Goldes beschreibt Borchers[5]) nach der auf der Pariser Weltausstellung von den Firmen Siemens und Halske, Siemens Elektrolysis und der Rand Central Reduction Company ausgestellten und im Betriebe vorgeführten Anlage zur Verarbeitung Transvaaler Erze, auf Grund von Mittheilungen des Leiters der Ausstellungsanlage Ruoff und der Firma Fraser und Chalmers, welche die Aufbereitungs- und Amalgamationsanlage gebaut hatte. 800 Tonnen Transvaaler Erze waren zur Vorführung dorthin geschafft worden. Die Goldausbeute soll durch diese vereinigten Verfahren bei sorgfältiger Arbeit auf 75 bis 80 Proc. gebracht werden.

Tellur, Arsen, Antimon u. s. w. haltende Golderze will ein englisches Patent der Golden Link Consolidated Gold Mines und von H. J. Phillips[6]), London, in der Weise verarbeiten, dafs Tellur u. s. w. durch die Lösung eines Polysulfids der Alkalien oder alkalischen Erden ausgezogen werden soll, während das im freien Zustande zurückbleibende Gold durch eins der bekannten Verfahren (Cyanidverfahren, Amalgamationsverfahren u. s. w.) gewonnen werden soll.

Peterson's[7]) englisches Patent will solche gold- und silberhaltende Mischerze in der Weise verarbeiten, dafs sie mit Kohlenstoff gemischt und in Retorten erhitzt werden. Arsen, Antimon und Tellur sollen so abdestillirt, das Gold und das Silber schliefslich durch das Cyanidverfahren oder durch Amalgamation gewonnen werden. Peterson's Hüttenwerke zu Swansea und zu Pont-Saint-Martin in Italien sollen in dieser Weise arbeiten.

Das Patent Olaf Halvorsen's[8]) will goldhaltige Sande in der Weise zu Gute machen, dafs er sie von unten in geschmolzene

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1901, S. 637. — [2]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 117. — [3]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1901, S. 624. — [4]) Vergl. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 120. — [5]) Jahrb. d. Elektrochemie 1901, S. 369 ff. — [6]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1901, S. 304. — [7]) Ibid. 1901, S. 74, 560. — [8]) Ibid. 1901, S. 560.

Metalllegirungen von niedrigem Schmelzpunkte und genügend hohem specifischen Gewichte einträgt. Der Sand schwimmt dann nach oben, während das Gold unten bleibt.

Auf der Hannan's Star-Grube in Westaustralien soll das Verfahren von Diehl[1]) für die Gewinnung des Goldes aus goldhaltigen Tellurerzen gute Ergebnisse erzielen. Es soll die Verbindung eines Amalgamationsverfahrens mit einem Bromcyan-Cyankalium-Verfahren sein.

Die Gewinnung des Goldes aus den angeschwemmten goldhaltigen Sanden Sibiriens behandelt Tittler[2]). Sie geschieht fast überall noch in einfacher Art durch Abbau und Waschen. Ersterer wird in den nordöstlichen Bezirken durch die ständig gefrorene Erdschicht wesentlich erschwert. Der Gesammtumfang der bis jetzt bekannten sibirischen Goldbezirke soll etwa 4000 Quadratkilometer betragen, doch werde zur Zeit erst auf einem Viertel dieses Bezirkes Gold gewonnen. Die einzelnen Goldbezirke seien zwischen dem Ural und dem Stillen Ocean wie Inseln zerstreut.

Die Goldindustrie in der Umgebung von Brád in Siebenbürgen hat B. A. Wendeborn[3]), einschliefslich der Gewinnung des Goldes durch die Amalgamation, in einer Denkschrift, die im Auftrage der „Rudaer Zwölf-Apostel-Gewerkschaft und Gewerkschaft Goldbergbau Muszári“ für die Pariser Weltausstellung 1900 verfafst wurde, eingehend beschrieben.

In Japan werden die gold- und silberhaltigen Quarze nach E. Bahlsen[4]) durch Amalgamation, reichere Gold- und Silbererze durch Verschmelzen auf Kupferstein oder auf Werkblei zu Gute gemacht. Rückstände von der Amalgamation werden auf nassem Wege nach dem Verfahren von Kiss verarbeitet. Die Laugerei ist von W. Watanabe eingerichtet.

Kupfer.

Die Kupfergewinnung ist weiter gestiegen, von 478 000 Tonnen im Jahre 1899 auf 497 000 Tonnen im Jahre 1900 (Frankfurter Statistik, a. a. O., S. 19). Ueber die wirthschaftliche Lage des Kupfermarktes sagt dieselbe Quelle, welche mit Ende Juni 1901 abschliefst (S. 7), das Folgende:

„Während die Preise aller anderen Metalle von Bedeutung stark gewichen sind und die Lage des europäischen Kupfermarktes eine ungünstige war, ist Kupfer auf dem erhöhten Preisniveau stehen geblieben. Die Erklärung hierfür ist wohl darin zu finden, dafs der grofse Ausfall im europäischen Kupferverbrauche, der seit

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1901, S. 89; 1902, S. 120. — [2]) Ibid. 1901, S. 31. — [3]) Ibid. 1901, S. 515 ff. — [4]) Ibid. 1901, S. 101.

Herbst 1900 eingetreten ist, zu einem bedeutenden Theil durch den gesteigerten nordamerikanischen Verbrauch aufgehoben worden ist, und dafs die Amalgamated Copper Company in New Jersey es sich angelegen sein liefs, den Preis hoch zu halten." Diese Gesellschaft, welche einen grofsen Einflufs auf den Kupfermarkt ausübt, ist, nach der gleichen Quelle, im April 1899 mit einem Kapital von 75 000 000 $ gegründet worden. Sie wird von geschäftlich erfolgreichen Persönlichkeiten geleitet, die als Leiter der Standard-Oil-Geschäfte gelten, hat den Zweck, Kupfer erzeugende Besitzthümer zu kaufen, und besitzt bereits bedeutende Antheile an den Anaconda Copper-, Parrot Silver and Copper-, Washoe Copper-, Colorado Smelting and Mining-Gesellschaften, ferner an den Boston and Montana-, und Butte and Boston-Gesellschaften, so dafs angenommen wird, dafs über ein Fünftel der gesammten Kupfererzeugung auf der Erde unter dem unmittelbaren Einflusse der Amalgamated Copper Co. stehe. Zur gleichen Zeit, im Sommer 1901, ist das Actiencapital auf 155 000 000 $ erhöht worden.

Wirthschaftlich nicht ohne Bedeutung, auch für Deutschland, ist die Bestimmung der spanischen Zollverwaltung, wonach kupferhaltige Pyrite, die ja auch nach Deutschland eingeführt werden, ebenso zu behandeln und daher dem gleichen Ausfuhrzolle zu unterwerfen seien wie die Kupfererze [1]).

Die Mineral Industry für 1900, erschienen 1901, bringt wieder eine Reihe von Aufsätzen über die Kupferverhüttung [2]).

Bezüglich des Pyritschmelzens wird angenommen, dafs dieses unter Anderem in Tasmania durchgeführte Verfahren auch bei heifsem Winde mindestens doch 5 Proc. Koks erfordere [3]). Nach neueren Privatnachrichten aus Tasmania dürfte indefs diese Zahl für die dortigen Verhältnisse doch wesentlich zu hoch sein.

Von neu vorgeschlagenen Verfahren mag hier dasjenige von Sébillot [4]) erwähnt werden. Dieses Verfahren soll sich auf einer Versuchshütte zu Aubervilliers erfolgreich erwiesen haben. Es soll dazu dienen, Kupfererze, die Arsen und Antimon und andere, für die Röstung wenig geeignete Bestandtheile enthalten, besonders Fahlerze zu Gute zu machen. Es besteht nach den Angaben darin, dafs die zerkleinerten Erze bei einigen hundert Grad C. mit Schwefelsäure behandelt werden. Die Einzelheiten können in der erstgenannten Quelle ersehen werden. Dadurch sollen das Kupfer und das Silber vollständig in Sulfate umgewandelt werden, die dann in bekannter Weise ausgelaugt und auf Kupfer und Silber verarbeitet werden können.

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1901, S. 217. — [2]) A. a. O., S. 213 ff. — [3]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1901, S. 555. — [4]) Der praktische Maschinen-Constructeur (Uhland) 1902, Technische Rundschau, S. 4; Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1901, S. 634.

In dem hüttenmännischen Laboratorium der Clausthaler Bergakademie ist je ein Versuch nach diesem Verfahren mit Fahlerz und mit Kupferkies ausgeführt worden mit dem folgenden Ergebnifs:

		Gehalte der Erze	In Form wässeriger Lösungen wurden gewonnen
Antimonfahlerz:	Cu	18 Proc.	1,52 Proc.
„	Ag	0,214 „	— „
„	Pb	13 „	4,37 „
Kupferkies:	Cu	32 „	3,33 „

Danach dürfte die von vornherein zweifelhafte physikalisch-chemische Grundlage des Verfahrens kaum stichhaltig sein.

In Sulitelma in Norwegen werden die dortigen, an Edelmetallen armen Kupfer- und Schwefelkiese nach K. Glinz[1]) geröstet und im Schachtofen auf Kupferstein verschmolzen. Dieser wird in der Bessemerbirne auf Rohkupfer verblasen.

In Falun in Schweden werden die dortigen Kupferkiese nach derselben Quelle[2]) durch chlorirendes Rösten und anschliefsende Laugerei zu Gute gemacht.

Zu Ashio, dem bedeutendsten Kupferwerke in Japan, werden die dortigen Kupferkiese nach E. Bahlsen[3]) seit dem Jahre 1887, in welchem der erste kreisförmige Wassermantelofen gebaut wurde, in moderner Weise verarbeitet durch Rösten, Verschmelzen der gerösteten Kupfererze auf Kupferstein und Bessemern des Kupfersteins auf Rohkupfer.

Die elektrolytische Reinigung des Kupfers, sowie auch diejenige der anderen Metalle, wie Silber, Gold, Nickel, in den Vereinigten Staaten Amerikas beschreibt Titus Ulke[4]).

Aus der Untersuchung W. Stahl's[5]) über das Gasabsorptionsvermögen sowie den Einfluſs des Zinns, des Phosphors und des Antimons auf die Dichtigkeit des Kupfers sei hier die Angabe wiedergegeben, dafs das Gasabsorptionsvermögen des Kupfers mit dessen Reinheit und mit steigender Temperatur wachse.

Nickel.

Die Nickelgewinnung der Erde stieg im Jahre 1900 auf 7600 Tonnen, gegen 7505 Tonnen im Vorjahre. Davon wurden 3000 Tonnen in den Vereinigten Staaten von Amerika und in Canada gewonnen, während die übrigen 4600 Tonnen aus neucaledonischen Erzen in Frankreich, England und Deutschland hergestellt wurden, und zwar in Deutschland gegen 1200 Tonnen.

---

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 33. — [2]) Ibid. 1902, S. 43. — [3]) Ibid. 1901, S. 273. — [4]) Electrical Rev. 1901, S. 85 u. 101; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 46. — [5]) Ibid. 1901, S. 77.

Der ungefähre Jahresdurchschnittspreis stieg im Jahre 1900 auf 3 Mk. für das Kilogramm, gegen 2,50 Mk. in den letzt vorhergegangenen Jahren [1]).

Die neu geschaffenen deutschen Nickelwerke in Frankenstein in Schlesien [2]), unweit Gnadenfrei, verschmelzen dort anstehende, durch Stollenbau gewonnene silikatische Nickelerze, Pimelith, auf Nickelstein, bessemern und gewinnen weiter in der üblichen Weise daraus Nickel von 98 bis 99 Proc. Feingehalt.

Platin.

Erwähnt mag werden, dafs drei Viertel der russischen Platingewinnung nach den Vereinigten Staaten Amerikas geschickt werden [3]).

Quecksilber.

Die Gewinnung von Quecksilber ist in den letzteren Jahren etwas zurückgegangen, von 4034 Tonnen im Jahre 1897 auf 3288 Tonnen im Jahre 1900. Dementsprechend sind die Preise in diesem Jahre etwas gestiegen. Mexico, China, Japan, Chile und Peru sind in den angeführten Productionszahlen nicht mit enthalten, weil zuverlässige Angaben nicht zu erhalten sind [4]).

Silber.

Die Silbergewinnung der Erde betrug nach der Mineral Industry [5]) im Jahre 1900 5681 Tonnen, gegen 5529 Tonnen im Vorjahre. Die Frankfurter Statistik (S. 33) bringt ein wenig höhere Zahlen, 1899 = 5993 Tonnen.

An der Spitze stehen die Vereinigten Staaten von Amerika und demnächst Mexico. In Canada ist auch die Silbergewinnung in den letzten Jahren wieder gestiegen, von 95 Tonnen im Jahre 1899 auf 138 Tonnen im Jahre 1900 (Mineral Industry).

Die alte Silberhütte zu Kongsberg in Norwegen, auf welcher die Silbererze auf eigenartigem, trockenem Wege verarbeitet werden, ist nach Glinz [6]) theilweise in der Neueinrichtung begriffen.

Zink.

Die Zinkerzeugung ist vom Jahre 1899 zum Jahre 1900 ein wenig gesunken, auf 478 000 Tonnen. In Westdeutschland, Belgien und Holland zusammengenommen hielt sie sich nach Henry R. Merton & Co., Ltd., London, fast auf der Höhe von nahezu

[1]) Frankfurter Statistik, a. a. O., S. 35. — [2]) Stahl u. Eisen 1901, S. 1376. — [3]) Mineral Industry 9 (1901), 520. — [4]) Frankfurter Statistik, a. a. O., S. 38. — [5]) Mineral Industry 9 (1901), 315. — [6]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1902, S. 68.

190000 englischen Tonnen (zu 1016 kg), in Schlesien überstieg sie zum ersten Male die Zahl von 100000 (englischen) Tonnen um ein Geringes. Deutschland (mit Belgien und Holland) steht nach wie vor weitaus an der Spitze der Zink gewinnenden Länder. Die Vereinigten Staaten von Amerika stellten 110000 englische Tonnen her, nicht erheblich mehr als Oberschlesien [1]).

Die magnetische Aufbereitungsanlage in Franklin reinigt die dortigen Zinkerze von Rhodonit, Granat und anderer Gangart, die der annähernd gleichen specifischen Gewichte wegen auf nassem Wege nicht getrennt werden konnten [2]). Für Brockenhill in Australien ist die magnetische Aufbereitung unter ähnlichen Verhältnissen zu grofser Bedeutung gelangt [3]).

Das Sadtler'sche [4]) Verfahren zur Verarbeitung eisenhaltiger gerösteter Zinkerze besteht wesentlich darin, dafs man den Retorten oder Muffeln im Innern einen Ueberzug giebt, der sie gegen die zerfressende Einwirkung des Eisens, des Bleies u. s. w. schützen soll. Sadtler behandelt zu dem Zwecke die Retorte auf den Wandungen mit Natriumsilicat, trägt dann einen Ueberzug von gebranntem Dolomit oder gebranntem Magnesit (Magnesit $= MgCO_3$; gebrannter Magnesit wesentlich $= MgO$) auf und glüht zwei bis drei Tage lang bei 1500° C.

In einem Versuchsofen mit 30 Muffeln sollen die folgenden, bis herab auf 1 Proc. Schwefel abgerösteten Erze mit dem nachstehenden Ergebnisse verhüttet worden sein:

Zusammensetzung der Erze:

Zn	16,5	bis	37,5	Proc.
Fe	16	„	30	„
Pb	1,5	„	12,9	„
SiO_2	2	„	9	„

Vom Zink wurden 70 bis 84 Proc. gewonnen. Dieses Zink enthielt 0,52 bis 1,12 Proc. Blei und 0,06 bis 0,12 Proc. Eisen. Im Rückstande, also in den Muffeln blieben das Silber, das Gold und das Kupfer, ferner 5 Proc. vom vorhandenen Zink und 80 Proc. vom vorhandenen Blei.

In 89 Tagen gingen zehn Stück Muffeln entzwei. Die Kosten für die Ausfutterung einer Muffel sollen nur 32 bis 48 Pfennig betragen.

Ueber die Gewinnung von Zink aus zinkhaltigen Bleischlacken, nach dem Patente der Chemischen Fabrik Marienhütte zu Langelsheim, ist unter „Blei“ berichtet worden.

[1]) Frankfurter Statistik, a. a. O., S. 25 f. — [2]) Stahl u. Eisen 1900, S. 1190. — [3]) Ibid. 1900, S. 1190; Engin. a. Min. Journ. 71 (1901), S. 399; Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1901, S. 666. — [4]) Engin. a. Min. Journ. 70 (1900), 368; Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1901, S. 624; Berg- u. hüttenm. Ztg. 1901, S. 55.

Die Grundlagen und den jetzigen Stand der elektrolytischen Zinkgewinnung einschliefslich der Schmelzflufs-Elektrolyse bespricht F. Peters[1]).

Zinn.

Die Erzeugung von Rohzinn stieg im Jahre 1900 von 72 000 Tonnen im Jahre 1899 auf 79 200 Tonnen; desgleichen stieg der Jahresdurchschnittspreis von 122 £. 8 s. 7 d. für die englische Tonne auf 133 £. 11 s. 6 d.[2]).

Die Ende 1898 mit einem Actiencapital von 50 000 000 $ gegründete American Tinplate Company, die unter dem Schutze des hohen Eingangszolles die Einfuhr von englischem Weifsblech unterbunden hat und fast das gesammte Material für den grofsen amerikanischen Bedarf an Blechbüchsen für Conserven liefert, ist in den Besitz der im Februar 1901 mit einem Actiencapital von 1 100 000 000 $ in das Leben getretenen United States Steel Company übergegangen, die, hervorgegangen aus der The Carnegie Company, Federal Steel Company und The American Steel & Wire Company of New Jersey und anderen Gesellschaften, in der amerikanischen Eisenindustrie eine beherrschende Stellung einnimmt.

Ein Patent von Dr. Brandenburg und Weyland[3]) in Kempen a. Rh bezweckt die Gewinnung von Zinn aus zinnsilicathaltigen Schlacken durch Kochen der zerkleinerten Schlacken in einer wässerigen Lösung von Natriumbisulfat. Die Zerlegung des Zinnsilicates soll fast augenblicklich vor sich gehen.

---

[1]) Berg- und hüttenm. Ztg. 1901, S. 587. — [2]) Frankfurter Statistik, a. a. O., S. 31 f. — [3]) D. R.-P. 123 764, Classe 40; Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, S. 1095.

Brenn- und Explosivstoffe; anorganisch-chemische Technik.

Von

C. Haeufsermann [1]).

Brennstoffe.

Literatur. Fischer, Ferd., Die chemische Technologie der Brennstoffe. II. Thl. Braunschweig 1901, Friedr. Vieweg u. Sohn. Schmatolla, E., Die Gaserzeuger und Gasfeuerungen. Hannover 1901, Gebr. Jänecke.

Unter den auf die calorimetrische Technik bezüglichen Veröffentlichungen ist in erster Linie eine Abhandlung von G. Lunge [2]) zu nennen, in welcher über eine neue, von Parr begründete Methode zur Heizwerthbestimmung fester Brennstoffe berichtet wird. Wie aus der sehr eingehenden Beschreibung des Verfahrens hervorgeht, verbrennt Parr die zu untersuchenden Kohlenproben nicht, wie seither gebräuchlich, mittelst Sauerstoffgas, sondern mittelst Natriumsuperoxyd, wodurch gleichzeitig Kohlensäure und Wasser gebunden werden, so dafs weder vor noch nach der Operation Gasdruck in dem sehr einfachen Apparat vorhanden ist. Die zahlreichen von Lunge und Parr ausgeführten Controlbestimmungen ergaben Werthe, welche von den mittelst der Berthelot-Mahler'schen Bombe erhaltenen nur wenig abweichen; ob sich jedoch die neue Arbeitsweise allgemeiner einführen wird, mufs vorläufig dahingestellt bleiben [3]).

Auch die Heizwerthbestimmung der Gase ist vervollkommnet worden, indem W. Hempel [4]) ein Verfahren ersonnen

[1]) Es war dem Herrn Referenten diesmal nicht möglich, seinen Bericht vollkommen fertig zu stellen. Die fehlenden Schlufsabschnitte sollen im nächsten Jahrgange ergänzt werden. Der Herausgeber. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 793, 1270. — [3]) Vgl. W. Hempel, Ibid. 1901, S. 1162. Ueber Heizwerthbestimmungen mittelst der calorimetrischen Bombe äufsert sich auch H. Langbein, Ibid. 1901, S. 271. — [4]) W. Hempel, Ibid. 1901, S. 713.

hat, welches nur wenig Zeit und Material erfordert, dabei genaue Resultate liefert und sich namentlich für die Betriebscontrole eignet. Dabei wird aus der Flammenhöhe des verbrennenden Gases auf seinen Heizwerth geschlossen.

Weiterhin ist zu berichten, dafs auch in der Messung hoher Temperaturen sehr beachtenswerthe Fortschritte erzielt worden sind. Insbesondere liegt jetzt in dem Pyrometer Wanner [1]) ein Instrument vor, welches alle über 900° liegenden Temperaturen auf Grund eines von F. Paschen experimentell gefundenen Gesetzes auf photometrischem Wege in kürzester Frist zu bestimmen erlaubt und noch zuverlässigere Resultate zu liefern scheint als der bereits im vorigen Jahrgang [2]) erwähnte und im letzten Jahre noch vervollkommnete Apparat von W. Hempel [3]).

Steinkohlen. Eine statistische Zusammenstellung der Production an Brennstoffen in Deutschland und in den übrigen Ländern der Erde hat Ferd. Fischer in Form einer selbständigen Schrift herausgegeben [4]) und in derselben aufserdem die Ursachen des im Vorjahre zu Tage getretenen Kohlenmangels besprochen. Aufserdem ist zu erwähnen, dafs auch der Niederrheinisch-westfälische Steinkohlenbergbau [5]), sowie die Kohlenvorkommen in Oesterreich-Ungarn und in Preufsisch-Schlesien [6]) eine eingehende Bearbeitung erfahren haben und dafs weiterhin mehr oder weniger eingehende Mittheilungen über den Kohlenbergbau Frankreichs [7]), Spaniens [8]), der Türkei [9]), Canadas [10]) und Victorias [11]) gemacht worden sind. Unter diesen Mittheilungen sind die auf Spanien bezüglichen von besonderem Interesse, weil sie den mächtigen Aufschwung, den der Kohlenbergbau in den Provinzen Leon und Asturien in den letzten Jahren genommen hat, deutlich erkennen lassen.

Braunkohlen. Die auf den Braunkohlentheer bezüglichen Angaben beschränken sich auf eine Mittheilung von Rosenthal [12]) über den Gehalt dieses Destillationsproductes an Methylalkohol u. s. w., sowie auf eine solche von E. v. Boyen [13]) über das bereits im Jahrgang 1900, S. 314 erwähnte Montanwachs.

Torf. Mit Arbeiten über die Zusammensetzung des Torfes hat sich G. Bornträger [14]) beschäftigt und insbesondere eine

---

[1]) Chem.-Ztg. 1901, S. 1029. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 10, 312. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 237. — [4]) Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1901. — [5]) Festschrift zum allgemeinen deutschen Bergmannstag in Dortmund 1901. Berlin 1901, Jul. Springer. 838 Seiten. — [6]) Schwackhöfer, Fr., Die Kohlen Oesterreich-Ungarns und Preufsisch-Schlesiens. Wien 1901, Gerold u. Co. — [7]) Chem.-Ztg. 1901, S. 906. — [8]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1901, S. 455. — [9]) Ibid. 1901, S. 289. — [10]) Zeitschr. deutsch. Ing. 1901, S. 826. — [11]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1901, S. 151. — [12]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 665. — [13]) Ibid. 1901, S. 1110. — [14]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 39, 694.

Methode zur Bestimmung der Humussäuren, deren Menge in einzelnen Torfsorten bis auf 50 Proc. ansteigt, ausgearbeitet, während E. Glinzer[1]) über Betriebsresultate bei der Torfverkokung nach dem Ziegler'schen Verfahren berichtet.

Holz. Für die Untersuchung der bei der Cellulosefabrikation mittelst Schwefelnatrium resultirenden Laugen haben G. Lunge und W. Lohöfer[2]) ein expeditives Verfahren ausgearbeitet und aufserdem gezeigt, auf welche Weise sich diese Laugen, deren Wiederverwerthung in Folge ihres hohen Gehaltes an Alkalisilicaten früher mit Schwierigkeiten verbunden war, von der darin gelösten Kieselsäure befreien lassen. Aufserdem ist zu erwähnen, dafs Bühler[3]) in Ergänzung seiner früheren Mittheilungen über die modernen Holzdestillationsverfahren[4]) die auf diesem Gebiet bekannt gewordenen Neuerungen besprochen hat und dafs Jürgensen und Bauschlicher[5]) über das Verfahren zur Herstellung von compacter Holzkohle aus Sägeabfällen nach dem v. Heidenstein'schen Patent berichtet haben.

Heizgase. Der Erzeugung von zum directen Motorenbetrieb bestimmten Brenngasen wird in neuester Zeit erhöhtes Interesse entgegengebracht, und ist man insbesondere mit Erfolg bemüht gewesen, geringwerthige feste Brennstoffe für diesen Zweck nutzbar zu machen[6]). Die Resultate, welche L. Mond[7]) neuerdings dadurch erzielt hat, dafs er die Vergasung bituminöser Kleinkohle bei niedriger Temperatur unter Zuhülfenahme von Wasserdampf in eigenartig construirten, die gleichzeitige Gewinnung von Ammoniak ermöglichenden Apparaten vornimmt, verdienen die Beachtung aller industriellen Kreise, wenngleich schon im gegenwärtigen Stadium der Versuche nicht zu verkennen ist, dafs die Herstellung des Mond'schen Gases nur für sehr grofse Betriebe in Betracht kommen kann.

Feuerungstechnik. Die Frage, durch welche Mittel sich die Bildung von Rauch bei Rostfeuerungen am rationellsten verhüten läfst, ist auch im verflossenen Jahre lebhaft erörtert worden und hat eine Anzahl von Vorschlägen[8]) und Constructionen gezeitigt,

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 863. — [2]) Ibid. 1901, S. 1102, 1125. — [3]) Ibid. 1901, S. 610. — [4]) Siehe dieses Jahrb. 1900, S. 315. — [5]) Chem.-Ztg. 1901, S. 35. — [6]) J. Körting, Wassergas im Vergleich mit anderen brennbaren Gasen. Journ. f. Gasbeleucht. u. Wasservers. 1901, S. 353, 374; Strache, H., Ibid. 1901, S. 377; Kramer, Continuirliche oder discontinuirliche Wassergaserzeugung; Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 667; Reinigung von Wassergas: D. R.-P. 120300, 120600; Müllgas: Bujard, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1290; Loos, F., Chem. Centralbl. 1901, 1, 920; D. R.-P. 116036. — [7]) Schöttler, Zeitschr. d. Vereins deutsch. Ing. 1901, S. 1593; Keppeler, G., Chem. Zeitschr., 1, 89. — [8]) Schmatolla, Ueber Rauchentstehung und Rauchverhütung. Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1272; Toldt, Ueber künstlichen Zug. Ibid. 1901, S. 135.

unter welchen hier nur der durch das D. R.-P. 114259/60 geschützte Rauchverbrennungsapparat von Chr. Dieterle erwähnt werden kann, von dessen Brauchbarkeit für Dampfkessel und Backofenfeuerungen sich der Berichterstatter selbst überzeugt hat.

Auch über die Beurtheilung und Abwehr von Rauchschäden, wie solche durch Hüttenwerke, Cement-, Glas- u. s. w. Fabriken verursacht werden können, hat eine Discussion stattgefunden; auf die dabei geäufserten Ansichten im Einzelnen einzugehen, ist jedoch im Rahmen dieses Berichtes nicht möglich [1]).

Leuchtgas. In der Fabrikation des Leuchtgases und der hierher gehörenden Nebenproducte [2]) sind Neuerungen von erheblichem Belang nicht zu verzeichnen, wie auch die über das Auerlicht vorliegenden Mittheilungen [3]) nur auf das Interesse der Fachkreise Anspruch machen können. Allgemeinerer Natur sind dagegen die Mittheilungen von Auer v. Welsbach [4]) über die Theorie des Gasglühlichtes, sowie eine Arbeit von H. Bunte [5]) über die oberen und unteren Explosionsgrenzen von Gasgemischen und ein Vortrag K. Kubierschky's [6]) über Explosion von Mischungen brennbarer Dämpfe mit Luft.

Acetylen und Calciumcarbid. Mit der Ausarbeitung von Verfahren zur genauen Bestimmung der im Rohacetylen vorkommenden Verunreinigungen haben sich P. Eitner und H. Keppeler [7]), sowie A. Rossel und E. Landriset [8]) beschäftigt; von den Letzteren sind auch Anweisungen zur rationellen Entwickelung des Gases aus dem Carbid mitgetheilt worden.

Die über das Calciumcarbid vorliegenden Veröffentlichungen haben, abgesehen von einer zusammenfassenden Abhandlung Moissan's [9]), hauptsächlich die Verwerthbarkeit dieses Körpers [10]) zu metallurgischen Zwecken zum Gegenstand und beziehen sich

---

[1]) Wislicenus, H., Ueber eine Waldluftuntersuchung in den sächsischen Staatsrevieren und die Rauchgefahr im Allgemeinen. Freiberg i. S. 1901; Derselbe, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 688; Chem.-Ztg. 1901, S. 1112; Ost, H., ibid. 1901, S. 1027; W. Field, Rauchlose Ringofenfeuerung. Die Chemische Industrie 1901, S. 438, 477, 515. — [2]) Kunz-Krause, Ueber das Vorkommen und den Nachweis von freiem Cyan im Leuchtgase; Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 652; Scheuer, Ueber die Abscheidung des Cyans aus dem Leuchtgas; Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 602; Bueb, D. R.-P. 122280. — [3]) Koppel, J., Die Chemie des Thoriums. Stuttgart 1901; Drossbach, Zur Chemie des Thoriums; Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 654; Baur, D. R.-P. 120013; Analyse einer Monazitprobe aus Neu-Granada; Chem. News 1901, p. 175; Glühkörper: D. R.-P. 120312, 121842, 117047, 125988. — [4]) Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1901, S. 411. — [5]) Chem.-Ztg. 1901, S. 567. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 129. — [7]) Chem. Centralbl. 1901, 2, 662. — [8]) Ibid. 1901, 1, 598. — [9]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 44 (1902). — [10]) Auf ein neues Verfahren zur Herstellung von Carbid unter Gasdruck ist ein D. R.-P. unter Nr. 125209 ertheilt worden.

auf die reducirende Wirkung desselben auf Metalloxyde im Allgemeinen [1]) und auf Thonerde im Besonderen [2]), sowie auf seine Verwendbarkeit zur Rückkohlung von Flufseisen [3]).

Explosivstoffe.

Neuerungen von durchschlagendem Erfolg sind auf dem Gebiete der Explosivstoffindustrie nicht bekannt geworden [4]); von Abhandlungen allgemeineren Inhalts ist nur eine Publication von Williams [5]) zu nennen, welche den Unterschied zwischen Schiefs- und Sprengmitteln zum Vorwurf hat, im Wesentlichen aber nur eine Compilation darstellt.

Nitrocellulose. Im Laufe des verflossenen Berichtsjahres hat sich eine gröfsere Anzahl von Forschern mit Studien über die Cellulosenitrate beschäftigt, wodurch unsere Kenntnisse über die Bildungsweise, sowie über die Eigenschaften dieser Präparate wesentlich bereichert worden sind.

Während Crofs, Bevan und Jenks [6]) nachgewiesen haben, dafs bei der Einwirkung von Nitrirsäure auf Cellulose — abweichend von der seitherigen Annahme — zunächst gemischte Salpetersäure-Schwefelsäureester, welche allerdings die Schwefelsäurereste bei der Behandlung mit heifsem Wasser leicht abspalten, entstehen, ist von Leon und Gerin [7]) gezeigt worden, dafs die Cellulosenitrate Aldehyde sind und deshalb reducirend auf die Fehling'sche Lösung wirken.

Weiterhin haben Lunge und Bebie [8]) die Bedingungen, unter welchen sich die einzelnen Nitrirungsstufen bilden, genau festgestellt und das Verhalten der Letzteren gegen verschiedene Agentien sowie gegen das polarisirte Licht untersucht [9]). Ein theilweise ähnliches Ziel verfolgen die Arbeiten von Kiesniemsky [10]), welcher die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Nitrirgemische und den Eigenschaften der entsprechenden Nitrirungsproducte durch eine einfache Gleichung auszudrücken versucht, wogegen W. Will [11]) die verschiedenen, für die Beurtheilung der Stabilität der Nitrocellulose in Betracht kommenden Methoden einer sorgfältigen Prüfung unterzogen hat.

---

[1]) Fr. v. Kügelgen, Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 541, 553, 557 (1901); Chem.-Ztg. 1901, S. 418. — [2]) Tucker u. Moody, Chem. Centralbl. 1901, 2, 1221. — [3]) Bullier et Société des Carbures métalliques, D. R.-P. 126 997. — [4]) Vom laufenden Jahrgang ab werden nur noch die zur Unterclasse c der Classe 78 zuzuzählenden deutschen Patente berücksichtigt. — [5]) Moniteur scientifique 1901, p. 388. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2496 (1901). — [7]) Compt. rend. 133, 315; Chem. Centralbl. 1901, 2, 983. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 483, 507, 537, 561. — [9]) Ueber das Verhalten von Nitrocellulose gegen Formaldehyd siehe Vanino, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1128 (1901). — [10]) Mémorial des Poudres et Salpêtres 10, 64. — [11]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 743, 774.

Auch die Zahl der deutschen Patente, welche im Laufe des Jahres 1901 auf Verfahren zur Herstellung und Behandlung von Nitrocellulose für Schiefs- und Sprengzwecke ertheilt worden sind, ist verhältnifsmäfsig grofs; über die Bedeutung für die Technik der einzelnen Patente zu urtheilen, erscheint jedoch vorläufig verfrüht [1]).

Pikrinsäure. Ueber die am 25. April 1901 in der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron stattgehabte, folgenschwere Explosion von Pikrinsäure ist seiner Zeit in der Tagespresse so eingehend berichtet worden [2]), dafs es überflüssig erscheint, hierauf in diesem Jahrbuch zurückzukommen. Die Frage, ob die Explosion nur in Folge der Ueberhitzung der Pikrinsäure oder dadurch eingetreten ist, dafs dieser sauerstoffreiche Körper der damit in Berührung gelangten Kohle (brennendes Holz u. s. w.) gegenüber die Rolle eines Verbrennungsmittels gespielt hat, ist bis jetzt noch nicht geklärt; vermuthlich kommen beide Momente neben einander in Betracht [3]).

Von den sonstigen, auf die Pikrinsäure bezüglichen Veröffentlichungen ist ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung durch Behandeln von Diazobenzolsulfosäure mit Salpetersäure [4]) sowie durch Nitriren von Phenol in Paraffinöllösung namhaft zu machen [5]).

Sicherheitssprengstoffe. Von den unter diese Rubrik fallenden deutschen Patenten hat das eine die Herstellung eines aus Ammonnitrat, Harz, Natron- oder Barytsalpeter bestehenden Präparates [6]) zum Gegenstand, während nach dem anderen eine Erhöhung der Wettersicherheit von Ammonnitratmischungen durch Zusammenpressen derselben und darauf folgendes Körnen der gepresten Masse erzielt werden soll [7]).

Chlorat- und Perchloratmischungen. Von grofsem praktischen Interesse ist eine Mittheilung von W. Kober [8]), nach welcher ein geringer Perchloratgehalt keinen nennenswerthen Einflufs auf die Gefährlichkeit von Schwarz- bezw. Sprengpulver ausübt; ob dagegen den immer wieder auftauchenden Vorschlägen [9]), Chlorate oder Perchlorate [10]) als Basis für Sprengstoffe zu ver-

---

[1]) Nitrirverfahren im ununterbrochenen Betrieb: D. R.-P. 122608. Erhöhen der Beständigkeit der Nitrocellulose durch Behandeln derselben mit Zink- oder Bleiacetatlösungen: D. R.-P. 120585. Herstellung luftfreier Blöcke: D. R.-P. 124236. Gelatiniren mittelst Aether bei niedriger Temperatur: D. R.-P. 125100. Herabsetzen der Verbrennungstemperatur durch Zusatz von Dinitronaphtalin zur Pulvermasse: D. R.-P. 115098. Herstellung eines Progressivpulvers durch Ueberziehen der Körner mit Dinitrotoluol: D. R.-P. 120201. — [2]) Unter Anderem auch Chem.-Ztg. 25, 372. — [3]) Ein auf die Pikrinsäurefabrikation bezüglicher Vortrag von S. Jakobi findet sich in der Zeitschr. d. Vereins Deutsch. Ing. 1902, S. 168. — [4]) D. R.-P. 125096 vom 6. Sept. 1900. — [5]) D. R.-P. 126197 v. 28. Sept. 1900. — [6]) D. R.-P. 123614 vom 29. Oct. 1896, Zusatz zu Nr. 112067. — [7]) D. R.-P. 119466 v. 8. Oct. 1897. — [8]) D. R.-P. 117051, 118102, 119593, 124237. — [9]) Chem.-Ztg. 1901, S. 299, 803, 906. — [10]) Alvisi, Chem. Centralbl. 1901, 1, 1393.

wenden, irgend welche Bedeutung für die Praxis zukommt, mufs vorläufig dahingestellt bleiben. Dasselbe gilt von dem Vorschlage Zabel's[1]), Sprengwirkungen dadurch hervorzubringen, dafs man zu einer abgeschlossenen Mischung von Baryumsuperoxyd und Carbid Säure hinzutreten läfst.

Initialzündungen. Zur Herstellung von Knallquecksilber empfiehlt Angelico[2]) eine Lösung von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure statt mit Alkohol mit einer wässerigen Malonsäurelösung zu versetzen, wodurch das Fulminat sofort unter Kohlensäureentwickelung ausfällt. Aufserdem liegt eine Angabe von Alvisi[3]) vor, nach welcher eine Mischung von Knallquecksilber mit Ammoniumperchlorat einen besonders kräftigen Zündsatz darstellt, was nach Kändler[4]) auch auf Mischungen von Bleieisencyanür und Graphit mit Chlorat und Schwefelantimon zutreffen soll.

Analytisches. Ueber Verfahren zur Untersuchung von Explosivstoffen haben sich Dupré, Smith und Tullen geäufsert; doch sind die betreffenden Mittheilungen nur für den Fachmann von Interesse.

Chemische Grofsindustrie.

Ueber die Geschichte der Entstehung und Entwickelung der chemischen Industrien in der Schweiz hat G. Lunge eine in erster Linie für die Mitglieder der Schweizerischen chemischen Gesellschaft bestimmte Zusammenstellung in Form eines selbständigen Werkes veröffentlicht, welches aber wegen der Fülle des darin enthaltenen Materials auf das Interesse weiterer Kreise Anspruch machen darf[5]).

Salpetersäure. Das von Nebel[6]) erfundene Verfahren zur continuirlichen Darstellung von Salpetersäure beruht nach einem durch Zeichnungen erläuterten Bericht R. Hasenclever's[7]) im Princip darauf, dafs beim Erhitzen von Natriumbisulfat mit verdünnter Schwefelsäure (event. Abfallsäure) bis 300° nur Wasser entweicht, während Natriumpolysulfat zurückbleibt, welches dann als Ersatz für concentrirte Schwefelsäure zur Zersetzung des Salpeters benutzt wird. Die hierauf gegründete Arbeitsweise, bei welcher zwei über einander liegende, mit einer gemeinschaftlichen Condensationsvorrichtung verbundene Destillationsgefäfse in geeigneter Weise mit einander combinirt sind, stellt eine erhebliche

---

[1]) D. R.-P. 118396 vom 17. Febr. 1899. — [2]) Chem. Centralbl. 1901, 2, 404. — [3]) D. R.-P. 124103 vom 10. Juni 1898. — [4]) D. R.-P. 120588 vom 2. Aug. 1899. — [5]) Zürich 1901. Art. Institut Orell Füssli. — [6]) D. R.-P. 127647 vom 11. März 1900. — [7]) Die Chemische Industrie 1901, S. 189.

Vereinfachung des sonst gebräuchlichen Verfahrens dar und hat sich bis jetzt im Betriebe gut bewährt. Auch von Volney[1]) liegen Angaben über die Bildung von Polysulfaten beim Behandeln von Salpeter mit Schwefelsäure vor; dieser Autor hat insbesondere die Bedingungen festgestellt, unter welchen ein Natriumtrisulfat von der Zusammensetzung $NaH_3(SO_4)_2$ entsteht[2]).

Analytisches. Eine neue Methode zur Bestimmung der gebundenen Salpetersäure ist von Henriet[3]) ausgearbeitet worden. Dieselbe beruht darauf, dafs die Salpetersäure durch überschüssige saure Zinnchlorürlösung in der Siedhitze glatt zu Hydroxylamin nach der Gleichung:

$$KNO_3 + 3\,SnCl_2 + 8\,HCl = NH_2OHHCl + KCl + 3\,SnCl_4 + 2\,H_2O$$

reducirt wird und dafs der Ueberschufs des Zinnchlorürs leicht durch Titration mit Jodlösung nach der Gleichung:

$$SnCl_2 + 2\,J + 2\,HCl = SnCl_4 + 2\,HJ$$

ermittelt werden kann.

Die von Perman[4]), sowie von Cazeneuve und Defournal[5]) zum Nachweis und zur Bestimmung von Nitraten in Trinkwässern u. s. w. vorgeschlagenen Verfahren sind dagegen nicht neu und dasselbe gilt von den Verfahren, welche Pittman[6]) bezw. van Geldern[7]) zur Bestimmung bezw. Berechnung des Gehaltes der Mischsäuren an Salpetersäure bezw. Stickoxyden empfohlen haben.

Nitrit. Nach Flick[8]) läfst sich Natriumnitrat ohne Schwierigkeit zu Nitrit reduciren, wenn man über das mit Erdalkali gemischte Nitrat bei höherer Temperatur gasförmige schweflige Säure leitet, wobei gleichzeitig Calciumsulfat gebildet wird, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit leicht von dem Nitrit getrennt werden kann. Ob sich dieses Verfahren praktisch bewährt, mufs dahingestellt bleiben; dagegen gewinnt das schon früher erwähnte Verfahren zur Herstellung von Nitrit durch Erhitzen von Nitrat mit Formiat eine immer gröfsere Bedeutung[9]).

In Bezug auf die Bestimmung der Nitrite ist zu bemerken, dafs die von Gerlinger[10]) beschriebene gasometrische Methode, welche auf der Messung des beim Erhitzen von gemischten Nitrit- und Ammonsalzlösungen frei werdenden Stickstoffs beruht, beim

[1]) Chem. Centralbl. 1901, 2, 508, 616. — [2]) Ueber die Salpetersäureapparate von Guttmann und von Valentiner und Schwarz ist eine Controverse entstanden, auf welche jedoch hier nicht eingegangen werden kann, siehe Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 413, 495, 658. — [3]) Compt. rend. 132, 966; Chem. Centralbl. 1901, 1, 1176. — [4]) Chem.-Ztg., Repert. 1901, S. 147. — [5]) Chem. Centralbl. 1901, 2, 231. — [6]) Ibid. 1901, 1, 274. — [7]) Ibid. 1901, 1, 1341. — [8]) D. R.-P. 117289 v. 11. März 1900. — [9]) Jahrb. 5, 320; vgl. auch ibid. 7, 307. — [10]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1250.

genauen Einhalten der mitgetheilten Versuchsbedingungen zuverlässige Resultate liefert.

Schwefelsäure. Seit einiger Zeit kommen auch in Europa mehr und mehr mechanische Röstöfen in Aufnahme, und speciell für Schwefelkiese [1]) hat sich die Construction von Herreshoff [2]) gut bewährt, während die Construction von Zellweger [3]) als besonders für Zinkblenden geeignet bezeichnet wird.

In Bezug auf die Fabrikation des Anhydrids nach dem Contactverfahren [4]) ist zu berichten, dafs jetzt ein Vortrag von R. Knietsch [5]) vorliegt, welcher in der Einleitung zunächst der historischen Seite des Gegenstandes gerecht wird.

Bekanntlich nahm man auf Grund der berühmten Arbeiten Clemens Winkler's an, dafs nur ein der Gleichung $SO_2 + O = SO_3$ entsprechendes stöchiometrisches Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff eine befriedigende Ausbeute an Anhydrid gewährleistet. Dem gegenüber haben systematisch angestellte Versuche gezeigt, dafs im Gegentheil ein Ueberschufs von Sauerstoff günstig wirkt. Dies ist auch nicht zu verwundern, da die Grundreaction eine umkehrbare ist:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows SO_3$$

und von dem Massenwirkungsgesetze beherrscht wird. Ein solcher Ueberschufs von Sauerstoff ist nun in den Röstgasen vorhanden: Die aus den Bleikammern entweichenden Gase enthalten noch 6 Vol.-Proc. Sauerstoff. Beim Arbeiten im Grofsen wurde aber das als Contactsubstanz dienende fein zertheilte Platin sehr bald unwirksam. Der Grund lag theils in dem von den Röstgasen mitgeführten Flugstaub, ganz besonders aber in der Anwesenheit sehr kleiner, mechanisch mitgerissener Mengen von Arsen, welches sich geradezu als mineralisches „Contactgift“ erwies. Die Entfernung dieser Arsennebel bot die allergröfsten Schwierigkeiten; sie gelang schliefslich durch systematisches Abkühlen und Waschen des Gasstromes. — Da der Contactprocefs $SO_2 + O = SO_3 + 22600$ cal. entwickelt, so war eine Abkühlung erforderlich, welche aber in ganz bestimmten Grenzen gehalten werden mufs. Bei zu niederer Temperatur ist die Umsetzung unvollständig, bei zu hoher dissociirt das Anhydrid. Das Temperatur-Optimum liegt zwischen 400 und 430°, wobei ein Umsatz von 98 bis 99 Proc. erreicht werden

---

[1]) Analysen von rumänischen Pyriten: Chem. Centralbl. 1901, **2**, 789. Schwefelbestimmung im Pyrit: Moniteur scientifique 1901, p. 635. Abrösten von Feinkies: Chem.-Ztg. 1901, S. 22. — [2]) Dingler's polytech. Journ. **317**, Heft 5. — [3]) Engen. and Mining Journ. 1900, p. 261. Der Ofen besitzt eine walzenförmige Vorrichtung zum Umwenden des Erzes; es können in demselben bis 30 Tonnen Erz innerhalb 24 Stunden durchgesetzt werden. — [4]) Jahrb. **8**, 331; **9**, 304; **10**, 324. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4069 (1901).

kann [1]). Das Verfahren erlangte schliefslich einen so hohen Grad von Ausbildung, dafs es nicht nur zur Erzeugung von Anhydrid bezw. rauchender Schwefelsäure, sondern auch von gewöhnlicher 66 proc. Säure verwendet werden kann. Zur continuirlichen Aufnahme des in dem Contactapparate gebildeten Anhydrids erwies sich eine Schwefelsäure von 97 bis 98 Proc. am geeignetsten. Man weifs schon längst, dafs eine solche Säure gewisse Eigenthümlichkeiten besitzt: hier liegt das Maximum der Dichte, und Säure von dieser Concentration geht bei der Destillation unverändert über. Die im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik ausgeführten Untersuchungen zeigten, dafs auch für verschiedene andere Eigenschaften diese „kritische Concentration" einen Wendepunkt bildet. — Der Vortragende theilte dann noch vielfache Erfahrungen und Versuchsergebnisse über die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Schwefelsäure-Wassermischungen mit — z. B. auch über das Verhalten zu den verschiedenen Eisensorten — und schlofs mit einigen Zahlenangaben über die Production an Contact-Schwefelsäure in der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Sie bezifferte sich 1888 auf 18500 Tonnen; 1900 auf 116000 Tonnen Anhydrid. — Dem Vortrage war eine grofse Anzahl von Tabellen und graphischen Darstellungen betreffend die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Schwefelsäure verschiedener Concentration beigegeben.

Im Vergleich hiermit haben die Vorschläge, welche auf die Verbesserung des Bleikammerverfahrens [2]) und der Concentrationsvorrichtungen für Kammersäure [3]) abzielen, nur eine untergeordnete Bedeutung.

Elektrolyse der Alkalichloride. Die Vorgänge, welche sich bei der Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung des Glockenverfahrens [4]) abspielen, sind in eingehender Weise von G. Adolph [5]) untersucht worden. Die hierbei zunächst durch Versuche im Kleinen festgestellte Thatsache, dafs man nach diesem Verfahren mit der gleichen Energieausbeute Alkalilaugen von wesentlich höherer Concentration als nach dem Diaphragmenverfahren erhalten kann, wird

[1]) Ein hierfür bestimmter Apparat ist vor Kurzem der Badischen Anilin- und Sodafabrik unter Nr. 119 059, ein anderer zu demselben Zwecke bestimmter den Farbwerken Höchst unter Nr. 119 505 patentirt worden. Ferner ist auf zur Aufnahme von Contactsubstanzen dienende Thonkörper unter Nr. 119 279, auf eine Erhitzungsvorrichtung für Contactkörper unter Nr. 121 906 je ein Patent ertheilt worden. — [2]) Th. Meyer, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1345. — [3]) D. R.-P. 118 880, 122 267, 123 609. — [4]) Hierunter ist das vor zwei Jahren (Jahrb. 9, 305) erwähnte Verfahren des Oesterr. Vereins f. chem. u. metallurg. Production in Aussig verstanden. Bei demselben ist der Anodenraum durch eine Steinzeugglocke überwölbt, in welcher sich das gebildete Chlor zunächst ansammelt und aus dem es dann entweicht bezw. abgesaugt wird. — [5]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 581 (1901).

auch durch Mittheilungen aus der Praxis [1]) bestätigt, und man darf hiernach dieser Arbeitsweise eine grofse Zukunft prophezeien. Dagegen erscheint es fraglich, ob sich die Elektrolyse von Chlorkaliumlösungen vortheilhaft bei so niedriger Temperatur durchführen läfst, dafs das entstandene Alkalihydrat im Bade in fester Form abgeschieden wird, wie dies Cohn und Geisenberger annehmen [2]).

Was neue Diaphragmenverfahren anbelangt, so sind solche von Outhin-Chalandre und von Lakesche [3]) ausgearbeitet worden [4]); doch kann man sich über die Bedeutung derselben für die Technik vorläufig ebenso wenig ein sicheres Urtheil bilden, wie über die zuletzt bekannt gewordenen Elektrolysirapparate mit Quecksilberkathode [5]). Für die praktische Durchführung aller hierher gehörenden Verfahren von Wichtigkeit sind jedenfalls die Arbeiten von Sprösser [6]) und von Förster [7]) über die allgemeinen Eigenschaften verschiedener Kohleneelektroden und ihr Verhalten bei der Elektrolyse in Chloridlösungen. Als wichtigstes Resultat dieser Arbeiten ergab sich, dafs starke Chloridconcentration, niedrige Temperatur und hohe Stromdichte die Lebensdauer der Kohlen günstig beeinflussen und dafs der Angriff derselben auf einer Oxydationswirkung — der Bildung von Kohlensäure — beruht [8]), wogegen eine für die Zerstörung der Kohle übrigens bedeutungslose Chlorirung nur ausnahmsweise stattfindet [9]). Welche Veränderungen dagegen die Kohlen bei der Schmelzflufselektrolyse der Alkalichloride nach den von Acker [10]) angegebenen Verfahren erleiden, ist vorläufig noch eine offene Frage.

Was die Herstellung von Alkalihypochlorit und -chlorat anbelangt, so sind jetzt die für die Bildung dieser Körper günstigsten Bedingungen von F. Förster und Erich Müller [11]), von theoretischen Erwägungen ausgehend, experimentell festgestellt worden. Bezüglich des Hypochlorits [12]) hat sich ergeben, dafs beim

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 924 (1901). — [2]) D. R.-P. 121932; siehe auch Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 925 (1901). — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 929 (1901). — [4]) Ueber säurefeste Diaphragmen mit sehr geringem Widerstand berichtet Le Blanc, ibid. 7, 653 (1901). — [5]) D. R.-P. 117971 vom 2. Juni 1899; D. R.-P. 123908 vom 6. Juni 1899 u. f.: Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 927 (1901). — [6]) Ibid. 7, 971, 987, 1012, 1027, 1083. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 647. — [8]) Zur Herstellung von Alkalicarbonaten will Schollmeyer, D. R.-P. 121931, Alkalilaugen unter gleichzeitigem Durchleiten des Stromes über besonders präparirte Kohlen hinwegfliefsen lassen. — [9]) Ueber die Herstellung von Elektrodenkohlen berichtet Ed. Brandt, Chem.-Ztg. 1901, S. 980. — [10]) D. R.-P. 117358, 118049, 118391, 119361; Elektrolytische Zelle für Schmelzen: D. R.-P. 97166, 118178. — [11]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1902, S. 8. — [12]) Sonstige auf Hypochlorite bezügliche Mittheilungen finden sich in Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 449, 880 (1901); L'industrie electrochim. 4, 101 u. f.: D. R.-P. 118450, 121525.

Arbeiten in neutraler, mit Kaliumchromat versetzter Lösung bei niedriger Temperatur und unter Benutzung von platinirten Elektroden Flüssigkeiten gewonnen werden können, welche bis zu 38,5 g bleichendes Chlor im Liter enthalten, während eine nahezu theoretische Chloratausbeute [1]) resultirt, wenn eine schwarz platinirte Anode benutzt, der Elektrolyt mit Kaliumchromat versetzt und dann im richtigen Mafs angesäuert wird.

Auch die Bedingungen, unter welchen sich Alkaliperchlorate bilden, sind genauer wie seither studirt worden und hat insbesondere F. Winteler [2]) gezeigt, dafs platinirte Platinelektroden weniger günstig wirken als polirte und dafs es im Uebrigen am zweckentsprechendsten ist, bei niedriger Temperatur und mit hoher Stromdichte zu arbeiten. Schliefslich ist noch zu berichten, dafs auch Mittheilungen über die technisch-titrimetrische Untersuchung der bei der Alkalichloridelektrolyse resultirenden Lösungen vorliegen, auf welche jedoch nur verwiesen werden kann [3]).

Soda. Die Fabrikation von Leblanc-Soda spielt heute — wenigstens in Deutschland — nur noch eine ganz untergeordnete Rolle; das bei der Herstellung von Salzsäure [4]) abfallende Sulfat wird neuerdings, soweit es nicht zur Glasfabrikation u. s. w. Verwendung findet, gröfstentheils auf Schwefelnatrium [5]) verarbeitet, welches der Hauptsache nach in Cellulosefabriken wandert [6]).

In Bezug auf die technische Seite der Ammoniaksodafabrikation sind Neuerungen von Belang nicht bekannt geworden [7]); dagegen sind die Reactionen, auf welchen der Ammoniaksodaprocefs beruht, im Laufe des verflossenen Jahres von Bodländer und Breull [8]) vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus studirt worden.

Wenn aus Kochsalz Alkalien und Säuren gewonnen werden, so bedeutet das eine Umwandlung von Stoffen mit geringerer chemischer Energie in solche mit gröfserer Energie. Alle Methoden

---

[1]) Das von Gibbs ausgearbeitete Verfahren zur Chloratdarstellung findet sich in Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 887 (1901) beschrieben. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 635; siehe auch Chem.-Ztg. 1901, S. 378, 427. — [3]) Ditz, Chem.-Ztg. 1901, S. 727; H. v. Huber, Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 396 (1901). — [4]) Behufs Gewinnung schwefelsäurefreier Salzsäure aus roher läfst man diese nach Scheuer, D. R.-P. 123 861, im continuirlichen Strom in kochende Chlormagnesiumlösung fliefsen, wobei reine Salzsäure überdestillirt. — [5]) Ein Verfahren zur Gewinnung von Schwefelnatrium aus Natriumbisulfat auf Grund der Gleichung: $NaHSO_4 + NaCl + 2C = Na_2S + HCl + 2CO_2$ ist durch das D. R.-P. 126 601 geschützt worden. — [6]) In neuerer Zeit werden in der Cellulosefabrikation vielfach Schwefelnatrium oder schwefelnatriumhaltige Laugen an Stelle von Aetznatron verwendet. — [7]) Einen neuen, zur Behandlung der Salzlösung mit Kohlensäure und Ammoniak bestimmten Apparat beschreibt Bradburn, Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 442. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 381, 406.

der Alkalifabrikation, die rein chemischen wie die elektrochemischen, beruhen also auf einer Zufuhr von Energie. Die Verfasser wollten feststellen, wie grofs der Betrag der zugeführten Energie ist, und durch welche technischen Operationen in den einzelnen Processen die Energiezufuhr erfolgt. Es wurde zunächst die Reaction untersucht:

$$CO_2 + NaCl + H_2O = NaHCO_3 + HCl.$$

Bis zu einem gewissen Grade geht diese Reaction schon in wässeriger Lösung vor sich. Man kann sie in einer durch das Gesetz der Massenwirkung und der elektrolytischen Dissociation voraus zu bestimmenden Weise durch Zusatz von viel Kochsalz verstärken. Dasselbe gelingt auch bis zu einem gewissen Grade durch Anwendung von comprimirter Kohlensäure. Es läfst sich der allerdings nicht praktisch realisirbare Druck der Kohlensäure berechnen, durch den die Bildung des Bicarbonats so weit getrieben werden kann, dafs dasselbe in fester Form sich ausscheidet. Die Berechnung ist deshalb von Werth, weil sie den Betrag der Energiezufuhr angiebt, die für die Reaction nöthig ist. Es wird die für die Compression angewandte mechanische Arbeit direct und vollständig in chemische Energie verwandelt. Man kann aber die Bildung von Bicarbonat aus Kochsalz, Wasser und Kohlensäure auch auf elektrischem Wege bewirken. Es wurde die hierfür erforderliche Mindestspannung gemessen. Die in Form von Elektricität aufgewandte Energie erwies sich genau der mechanischen Energie gleich, die man aufwenden müfste, wenn man durch Compression der Kohlensäure das Kochsalz in Bicarbonat verwandeln wollte. Beide Energieformen sind ein genaues Mafs der chemischen Energie. Das gilt aber nicht für die Wärmetönung der Reaction. Die Verfasser mafsen die Wärmetönung, die der umgekehrten Reaction der Zersetzung von Bicarbonat durch Salzsäure entspricht. Es werden dabei 4020 cal. gebunden. Danach müfste die Bildung des festen Bicarbonats aus Kohlensäure von gewöhnlichem Druck unter Wärmeentwickelung vor sich gehen und von selbst stattfinden, wenn das Berthelot'sche Princip der gröfsten Arbeit Geltung hätte. Es liegt hier ein deutliches Beispiel dafür vor, dafs auch bei den technischen Reactionen die freie arbeitsfähige Energie und nicht die durch die Wärmetönung gemessene Gesammtenergie für die Richtung der Reaction entscheidend ist. — Es wurde von den Verfassern auch die für den Ammoniaksodaprocefs wichtige Löslichkeit des Bicarbonats bei Gegenwart von Kochsalz in verschiedener Concentration bestimmt und die Theorie der Löslichkeitserniedrigung des Bicarbonats durch Kochsalz an den Versuchszahlen geprüft.

Chlorkalk. Welchen Umfang die deutsche Chlorkalkfabrikation angenommen hat, erhellt am besten aus der That-

sache, dafs die Production im Jahre 1900 rund 50000 Tonnen betrug, wovon etwas über die Hälfte exportirt wurde.

Mit Untersuchungen über die Constitution des Chlorkalks hat sich v. Tiesenholt[1]) beschäftigt; dieser Forscher ist auf Grund seiner Arbeiten zu der Ansicht gelangt, dafs die Bildung dieses Körpers der Gleichung:

$$2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \rightleftarrows Ca(OCl)_2 + CaCl_2 . 2\,H_2O$$

entspricht. Eine Stütze für die Richtigkeit seiner Ansicht über die Zusammensetzung des Chlorkalks findet v. Tiesenholt hauptsächlich in der Beobachtung, dafs ein Gemenge von Calciumhypochlorit mit Chlorcalcium beim Behandeln mit Kohlensäure Chlorgas entwickelt und schliefslich vollkommen in Carbonat übergeht.

Thonerdepräparate. In einem im Berliner Berzirksverein Deutscher Chemiker gehaltenen Vortrage hat J. Bronn[2]) die verschiedenartigen, durch die wechselnde Natur des Rohmaterials bedingten Gewinnungsweisen des Alauns, sowie des Thonerdesulfats eingehend besprochen und bei dieser Gelegenheit auch die volkswirthschaftliche Bedeutung dieser Industrien an Hand eines sorgfältig gesichteten, statistischen Materials hervorgehoben.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 63, 30. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 844, 868.

Technologie der Kohlehydrate.

Von

A. Herzfeld und O. Schrefeld.

Zuckerfabrikation.

Durch den am 19. October 1901 erfolgten Tod des Herrn Geheimrath Professor Dr. Maximilian Märcker hat unser Jahresbericht einen treuen Mitarbeiter verloren.

Märcker wurde am 25. October 1842 in Calbe a. S. geboren. Nach absolvirtem Studium in Greifswald und Tübingen wurde er 1866 Assistent an der landwirthschaftlichen Versuchsstation in Braunschweig, 1867 Assistent in Göttingen-Weende, 1871 Vorsteher der Versuchsstation des landwirthschaftlichen Centralvereins in Halle a. S., 1872 aufserordentlicher, 1891 ordentlicher Professor an der Universität daselbst.

Märcker hat durch Ausbildung des Versuchswesens, durch seine Arbeiten auf dem Gebiete der landwirthschaftlichen Gewerbe, durch sein Wirken auf national-ökonomischem und agrarpolitischem Gebiete, sowie durch seine Lehrthätigkeit sich Verdienste erworben, welche zu schildern hier zu weit führen würde.

An dieser Stelle sollen nur seine Rübendüngungsversuche, welche für die Zuckerfabrikation als Ausgangspunkt für die Erkenntnifs der Wirksamkeit der wichtigsten Pflanzennährstoffe, also besonders der Phosphorsäure und des Stickstoffes, von grofser Bedeutung geworden sind, erwähnt werden. Bleibende Verdienste hat Märcker sich ferner erworben durch seine Anbauversuche mit Rüben zur Vergleichung des Werthes verschiedener Samensorten, durch seine Fütterungsversuche mit Schnitzeln und durch die Einführung der Schnitzeltrocknung im Grofsbetriebe. — Ehre seinem Andenken!

Literatur. Der Rübenbau. Für Landwirthe und Zuckerfabrikanten, bearbeitet von F. Knauer, 8. Auflage, neu bearbeitet von Prof. Dr. M. Hollrung. Berlin. Verlagsbuchhandlung Paul Parey 1901.

Fünfundzwanzig Jahre (1876 bis 1901) des Vereins für Zuckerindustrie in Böhmen. Verfafst und seinen Fachgenossen gewidmet von dem Vereinspräsidenten Gustav Ritter Hodek von Želevic. Prag 1901. Im Selbstverlag.

Die Zuckerfabrikation mit besonderer Berücksichtigung des Betriebes, von Dr. H. Claassen. Magdeburg 1901. Schallehn u. Wollbrück.

Histoire des origines de la fabrication du sucre en France von Emile Légier, Chefredacteur der „Sucrerie indigène et coloniale". Paris 1901.

Landwirthschaft. Ueber den Einflufs von Kali-, Phosphorsäure- und Stickstoffmangel auf Zuckerbildung und äufsere Gestaltung der Rübe hat Wilfarth eingehende Versuche angestellt [1]). Das Fehlen eines jeden dieser Nährstoffe bewirkt charakteristische Erscheinungen an den Rübenblättern. Bei hochgradigem Kalimangel und gleichzeitiger starker Stickstoffgabe kann der Zuckergehalt bis fast auf Null herabgehen, auch zeigte die Rübe dabei grofse Neigung zur Zersetzung. Schwächere Stickstoffgabe beseitigte diese Erscheinung. Phosphorsäure- und Stickstoffmangel erzeugen zwar kleine, aber gesunde und zuckerreiche Rüben, doch bildet die Rübe dann geringere Blattmengen als bei Kalimangel.

Den besonders in Südrufsland massenhaft auftretenden und die Rübensaat aufserordentlich schädigenden Rübenrüsselkäfer (Cleonus punctiventris) bekämpfen Danysz und Wiese [2]) mit günstigem Erfolg dadurch, dafs sie denselben mit Sporen der Muscardine, eines auf lebenden Insecten wuchernden Pilzes, inficiren. Dieser entwickelt sich besonders gut auf den Larven und verursacht ein sicheres Absterben der Käfer. Ueber die Vergiftung des Insectes mittelst Chlorbaryum urtheilen die Verfasser weniger günstig.

Die Frage, ob für die Cultur der Zuckerrübe kleinere oder gröfsere Rübensamenknäule vortheilhafter sind, beantwortet Procházka [3]) auf Grund von Versuchen dahin, dafs bei kleinen

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, II, S. 993. — [2]) Ibid. 1901, II, S. 871. — [3]) Zeitschr. f. d. landw. Versuchswesen in Oesterreich 1901, S. 1061.

Knäulen auch die Pflanzen kleiner und weniger kräftig sind als bei grofsen Knäulen und dafs ein Rübensamen, von welchem 100 Knäule weniger als 2,5 g wiegen, zur Aussaat ungeeignet ist.

Beachtenswerth ist die aufserordentlich grofse Anzahl der Patente und Gebrauchsmuster, welche für Rübenhebe- resp. Köpfmaschinen ertheilt wurden. Diese Erscheinung dürfte im Zusammenhange stehen mit dem Preisausschreiben des Vereins der deutschen Zuckerindustrie für Rübenhebe- und Rübenköpfmaschinen, welches seine Erledigung indessen noch nicht gefunden hat, da von einer Zuerkennung eines Preises auf Grund der vorgenommenen Prüfungen noch Abstand genommen worden ist[1]).

Betrieb. Eine Abänderung des Diffusionsverfahrens ist auf den Namen Bärmann[2]) patentirt worden. Nach diesem Verfahren werden die Schnitzel nach einer theilweisen Diffusion derselben nebst der sie umgebenden Auslaugeflüssigkeit zu Brei zerkleinert und dieser Brei sodann abgeprefst. Die gewonnene Flüssigkeit wird verdünnt und in das hinterste Gefäfs der Batterie zurückgeführt. Man kann auf diese Weise die eigentliche Diffusionsdauer wesentlich verkürzen und erzielt daher reinere und doch concentrirte Säfte. Gleichzeitig wird die Menge der Rückstände kleiner und der Verbrauch an frischem Wasser geringer.

Um eine recht hohe Diffusionstemperatur für die frischen Schnitzel zu erzielen, zieht Jelinek[3]) von dem vorletzten Diffuseur nach dem Einmaischen der darin befindlichen Schnitzel nur einen Theil des Rohsaftes direct nach der Saturation ab und leitet den anderen Theil in einen Vorwärmer, um ihn daselbst so hoch wie möglich anzuwärmen. Dieser heifse Saft dient dann zum Einmaischen des letzten frisch gefüllten Diffuseurs. Es kann die Durchschnittstemperatur auf der Batterie auf diese Weise wesentlich erniedrigt werden, wodurch reinere Säfte erzielt werden. Dieses Verfahren ist in Deutschland patentirt worden[4]).

Fast genau den gleichen Zweck verfolgt ein von Černy[5]) beschriebenes Einmaischverfahren, welches in ähnlicher Weise ausgeführt wird.

Pfeiffer[6]) hat sein Verfahren zum Entfernen der Schnitzel aus den Diffuseuren dadurch verbessert, dafs er die zur Erzeugung des Gegendruckes im Steigrohr benöthigte Flüssigkeit in den oberen Theil des Diffuseurs eintreten und von da durch die Schnitzel hindurch dem Steigrohre zufliefsen läfst.

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, I, S. 448. — [2]) Ibid. 1901, II, S. 945. — [3]) Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 1901, S. 488. — [4]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, II, S. 865. — [5]) Zeitschr. f. Zuckerind. in Böhmen 1901, S. 449. — [6]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, II, S. 286.

Graf Schwerin[1]) will den Zucker auf elektrischem Wege dadurch aus den Rüben extrahiren, dafs er die zerkleinerten, mit Wasser versetzten Rüben in ein Gefäfs bringt, dessen eine Seitenfläche aus Drahtgaze und dessen andere Seitenfläche aus Filtertuch besteht. Auf der anderen Seite dieses Tuches befindet sich Wasser, in welches die positive Elektrode eintaucht. Die negative wird durch die Drahtgaze dargestellt. Durch die letztere tropft dann beim Circuliren des Stromes eine wässerige Lösung von Zucker und Eiweifs, welche in bekannter Weise weiter verarbeitet werden soll.

Ueber ein neues Rübenschnitzeltrocknungsverfahren von Sperber berichtet Strohmer[2]). Bei demselben wird an Stelle der bisher ausschliefslich angewendeten directen Trocknung durch die Feuergase, welche eine Verunreinigung des Trockengutes durch Flugasche und ein theilweises Verbrennen desselben zur Folge hat, zum ersten Male die Trocknung durch Dampf in Anwendung gebracht. Die nach diesem Verfahren getrockneten Schnitzel zeichnen sich durch gröfsere Verdaulichkeit aus, auch ist der Kohlenverbrauch und der Raumbedarf der Anlage verhältnifsmäfsig gering.

Von den elektrischen Saftreinigungsverfahren hat dasjenige von Lavollay und Bourgoin[3]) Anwendung im Grofsbetriebe gefunden. Dasselbe beruht auf der Benutzung von Calciummanganat, welches dem Diffusionssaft zugesetzt und durch den elektrischen Strom so zerlegt wird, dafs Sauerstoff frei wird. Dieser wirkt dann oxydirend auf die organischen Nichtzuckerstoffe.

Die gelösten, eine schleimige Beschaffenheit des Scheideschlammes bedingenden Eiweifsstoffe des Rohsaftes sucht Lehmkuhl[4]) durch Aluminiumsulfat auszufällen.

Die Mikroorganismen in den verschiedenen Säften mehrerer Zuckerfabriken hat Schöne[5]) quantitativ und qualitativ untersucht und Mafsregeln gegen die schädigende Wirkung derselben vorgeschlagen.

Ueber die Regelung der Alkalität der Säfte während der Fabrikation spricht sich Claassen[6]) dahin aus, dafs für die Alkalität des Dünnsaftes diejenige des unsaturirten Dicksaftes mafsgebend sein soll. Letztere soll 0,07 bis 0,15 CaO (Indicator Phenolphtaleïn) betragen. Die Dicksaftsaturation ist so zu leiten, dafs schliefslich die Füllmasse II. Productes eine Alkalität von 0,05 bis 0,10 besitzt.

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, II, S. 1037. — [2]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirthschaft 1901, S. 246. — [3]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, II, S. 529. — [4]) Die deutsche Zuckerind. 1901, S. 1305. — [5]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, II, S. 453. — [6]) Centralblatt f. d. Zuckerind. 1901, S. 712a.

Auf Grund eingehender Untersuchungen über die Sulfide in der Knochenkohle ist Stolle[1]) zu dem Resultat gelangt, daſs neue Knochenkohle entgegen der bisherigen Ansicht kein Schwefelcalcium enthält. Der in der Kohle vorhandene Constitutionsgyps wird beim Glühen nicht zu Schwefelcalcium reducirt, sondern giebt zum Theil Schwefel ab, welcher sich mit dem durch Reduction aus dem Eisenoxyd entstandenen metallischen Eisen zu Schwefeleisen verbindet.

Das scheinbare Ueberreiſsen des Wassers in den Fallrohren der Verdampfstationen über die barometrische Höhe findet nach Greiner[2]) seine Erklärung darin, daſs nicht das Fallwasser selber, sondern lediglich das dem Condensator zugeführte Einspritzwasser diese Erscheinung hervorruft. Durch Vergröſserung der Dimensionen des Condensators läſst sich dieser Uebelstand sicher vermeiden.

Ein Verfahren zur Regelung der Uebersättigung beim Verkochen von Syrupen ist Claassen[3]) patentirt worden. Dasselbe besteht darin, daſs man den zuerst eingezogenen Syrup bis zu einer bestimmten, empirisch festgestellten Concentration in gewöhnlicher Weise eindampft, dann den Heizdampf abstellt und durch Einleiten von entwässertem Dampf direct in den Syrup die Temperatur nach dem Stande der Luftleere regelt, bis die Krystallbildung eingetreten ist, und nun unter weiterem Zuzug von Syrup verkocht, und zwar wieder unter Einhaltung einer bestimmten Concentration und unter zeitweiligem Ersatz des Heizdampfes durch direct einströmenden Dampf zur Erhaltung der erforderlichen Temperatur. Gleichzeitig werden während der ganzen Kochdauer die Massen mittelst einer Rührvorrichtung in Bewegung gehalten. Die erforderliche Temperatur wird durch Einstellung eines Controlapparates auf Luftleere und Wassergehalt, Letzterer durch Uebersättigungscoefficienten, welche von der Reinheit der Syrupe abhängig sind, ermittelt. Es kann auch an Stelle der Erzeugung von Korn aus dem Syrup selbst eine Anregung des schwach übersättigten Syrups durch Einwurfkrystalle treten.

Ein von Dufay und Lambert in die Praxis eingeführtes Krystallisirverfahren beschreibt Legier[4]). Das Verfahren bezweckt, fast ausschlieſslich weiſsen Zucker, Melasse und nur ganz wenig Rohzucker zu erzeugen, es wird jedoch bei der Krystallisation die „Bewegung“ gänzlich umgangen.

Das Grauwerden von Weiſszucker kann nach Herzfeld[5])

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, II, S. 22. — [2]) Ibid. 1901, II, S. 711. — [3]) Ibid. 1901, II, S. 138, 161. — [4]) Ibid. 1901, II, S. 978. — [5]) Ibid. 1901, II, S. 1.

bisweilen von der Verwendung von minderwerthigem Ultramarin herrühren, wobei der aus solchem Ultramarin als Schwefelwasserstoff abspaltbare Schwefel zur Bildung von Schwefeleisen führt.

Bei der Krystallisation von Candiszucker verwendet Bornett[1]) an Stelle von Wollfäden Metalldrähte und entfernt die Krystalle von letzteren einfach dadurch, dafs er die Drähte mittelst eines hindurchgeleiteten elektrischen Stromes erwärmt.

Die im Jahre 1899 gegründete, aus Vertretern der preufsischen Regierung und der Zuckerindustrie zusammengesetzte „Commission zur Prüfung der Reinigungsverfahren der Zuckerfabrikabwässer“ hat in verschiedenen Zuckerfabriken die hauptsächlichsten dieser Verfahren, besonders dasjenige von Proskowetz, eingehend geprüft und darüber berichtet[2]). Laut der „Königlich Preufsischen allgemeinen Verfügung betr. Fürsorge für die Reinhaltung der Gewässer“ soll von einer landesgesetzlichen Regelung der dazu erforderlichen Mafsnahmen vorläufig Abstand genommen und die bisherigen gesetzlichen Bestimmungen, welche in einzelnen Punkten erläutert und ergänzt werden, weiter durchgeführt werden.

Chemie des Zuckers, Analyse und Betriebscontrole. Beim Erhitzen von Rohrzuckerlösungen mit Strontiumhydrat wird nach Schöne und Tollens[3]) selbst bei Temperaturen von 125 bis 128° im Autoklaven keine Raffinose gebildet. Die Raffinose der Melasse stammt daher, worauf schon von Lippmann hingewiesen hat, lediglich aus der Rübe. Beim Erhitzen von Rohrzuckerlösungen mit Strontian oder auch Kalk bilden sich bei 125 bis 128° geringe Mengen Milchsäure, welche von den Verfassern in sämmtlichen daraufhin untersuchten Melasseproben verschiedener Herkunft nachgewiesen werden konnte.

Um die quantitative Zusammensetzung des Nichtzuckers der Rübe und der Fabrikationsproducte zu ermitteln, untersuchte Herzfeld[4]) die Schlempe vom Strontianentzuckerungsverfahren, welche eine concentrirte zuckerfreie Lösung der Nichtzuckerstoffe darstellt und zugleich auf Grund ihrer Herkunft den Nichtzucker einer grofsen Anzahl von Zuckerfabriken repräsentirt. Nach seinen Untersuchungen enthält die Schlempe in der Trockensubstanz 20,6 Proc. ätherlösliche Verbindungen. Diese bestehen zu 4,92 Proc. aus Ameisensäure, 20,88 Proc. aus Essigsäure, 20,9 Proc. aus Milchsäure und zu etwa 3 Proc. aus Propion-, Valerian- und Buttersäure. In dem Rest der ätherlöslichen Bestandtheile, dessen quantitative Zusammensetzung bisher nicht ermittelt werden konnte, wurde noch mit ziemlicher Sicherheit Bernsteinsäure nachgewiesen.

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, II, S. 761. — [2]) Ibid. 1901, I, S. 391. — [3]) Ibid. 1900, II, S. 978, 980. — [4]) Ibid. 1901, II, S. 720.

Bezüglich der Vorgänge bei der Inversion des Rohrzuckers weist von Lippmann[1]) darauf hin, dafs von allen bisher aufgestellten, vom Verfasser kritisch beleuchteten Theorien keine beweiskräftige Aufklärung über den Inversionsprocefs gegeben wurde.

Neuberg[2]) hat die sogenannten Furfurolproben auf Kohlehydrate studirt und eine Zusammenstellung der Reactionen mit α-Naphtol, Resorcin, Phloroglucin und Orcin gegeben.

Den Octabenzoylester der Raffinose hat Stolle[3]) dargestellt. Derselbe Autor hat auch über die Refraction wässeriger Kohlehydratlösungen Untersuchungen ausgeführt und Tabellen zur Gehaltsbestimmung von solchen Lösungen durch Ermittelung des Brechungscoefficienten aufgestellt[4]).

Die Frage des Einflusses der Temperatur auf die specifische Drehung des Rohrzuckers behandelt Schönrock[5]), welcher die von Wiechmann aufgestellte Behauptung, dafs ein solcher Einflufs nicht vorhanden sei, auf Grund früherer Versuche zu widerlegen sucht. Stellt man die Normalzuckerlösung bei 20° her, polarisirt dieselbe aber bei t^0 in einem Saccharimeter, dessen Compensation gleichfalls die Temperatur t besitzt, so soll nach Schönrock zu der in Graden Ventzke gefundenen Ablesung die Gröfse 0,065 $(t-20)$ hinzuaddirt werden, um den wirklichen Hundertpunkt des Apparates bei 20° zu erhalten.

Auch Pellat[6]) hat sich bei Gelegenheit der Neubestimmung des französischen Normalgewichts mit der Abhängigkeit der specifischen Drehung des Rohrzuckers von der Temperatur und der Wellenlänge beschäftigt, giebt aber andere Temperaturcoefficienten wie Schönrock an.

Von der „Internationalen Commission für einheitliche Methoden der Zuckeruntersuchungen" sind den in der Commission vertretenen Nationen sorgfältig geprüfte Quarzplattensätze zur Verfügung gestellt worden, welche zur Controle der Saccharimeter in den einzelnen Ländern dienen sollen.

Als Ergänzung der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz ist eine amtliche Vorschrift, betreffend die Ermittelung des Rohrzuckergehaltes in stärkezuckerhaltigen Früchten veröffentlicht worden, welche indessen mit den in den Anlagen der Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz bereits gegebenen auffälligerweise nicht im Einklang steht[7]).

Eine Vorschrift zur einheitlichen Ausführung der Scheibler'schen Extractionsmethode zur Bestimmung der Polarisation der Rüben hat Herzfeld[8]) gegeben.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, S. 3747. — [2]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, II, S. 270. — [3]) Ibid. 1901, II, S. 33. — [4]) Ibid. 1901, II, S. 335, 469. — [5]) Ibid. 1901, II, S. 106. — [6]) Ibid. II, S. 815. — [7]) Ibid. 1901, II, S. 322. — [8]) Ibid. 1901, II, S. 334.

Spiritus-Gasglühlicht läfst sich nach Herzfeld[1]) vortheilhaft auch zur Beleuchtung der Polarisationsapparate verwenden.

Ueber die Krause'sche Methode, nach welcher der Quotient des durch heifse wässerige Digestion erhaltenen Rübensaftes bestimmt wird, insbesondere über den Einflufs der Temperatur, der Digestionsdauer und der Feinheit des benutzten Rübenbreies auf die nach derselben erhaltenen Resultate haben Ehrlich[2]), Weisberg[3]), Pellet[4]), Drenckmann[5]) und Stift[6]) ausführliche Versuche veröffentlicht.

Zur einfachen und schnellen Bestimmung des ablöschbaren Kalkes im gebrannten Kalkstein ist von Stiepel[7]) ein Calorimeter construirt worden.

Zu den Vorschriften betreffend die Bestimmung der Alkalität im Rohzucker ist ein Nachtrag erschienen[8]), welcher jedoch das Princip der ursprünglich vereinbarten Methode in nichts ändert.

Zu den einfacheren chemischen Arbeiten in den Zuckerfabriklaboratorien, besonders zur Untersuchung der Rüben auf Zuckergehalt, werden neuerdings Damen herangezogen. Zur Ausbildung derselben hat im chemischen Laboratorium des Vereins der deutschen Zuckerindustrie ein sechswöchentlicher Cursus stattgefunden[9]).

Melasse und Melasseverwerthung. Die Frage der Verwerthung der Melasse als Futtermittel gewinnt von Jahr zu Jahr mehr an Bedeutung, sowohl für die Zuckerindustrie als auch ganz besonders für die Landwirthschaft. Kellner[10]) hat unter Zugrundelegung der verdaulichen Futterwertheinheiten berechnet, dafs von allen gebräuchlichen Futtermitteln die Melasse relativ am billigsten ist, und auch in den Mischungen mit Biertrebern, Palmkernmehl und Maisölkuchen zwar noch preiswerth, aber doch schon etwas vertheuert ist. Den relativ höchsten Preis, 43 Proc. mehr als für grüne Melasse, hat man für Torfmelasse zu bezahlen.

Ueber die Haltbarkeit der verschiedenen Melassefuttergemische hat Schulze[11]) Versuche angestellt, welche ergeben haben, dafs vor Allem die Torfmelasse die gröfste Haltbarkeit besitzt und dafs andererseits ein Melassefutter um so schneller der Zersetzung unterliegt, je höher der Wassergehalt desselben ist.

Kellner, Zahn und von Gillern[12]) sind andererseits auf Grund einer Reihe von Fütterungsversuchen zu dem Resultat ge-

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, II, S. 990. — [2]) Ibid. 1901, II, S. 3. — [3]) Ibid. 1901, II, S. 544. — [4]) Ibid. 1901, II, S. 549. — [5]) Ibid. 1901, II, S. 655. — [6]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Industrie u. Landwirthschaft 1901, S. 653. — [7]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, II, S. 897. — [8]) Ibid. 1901, I, S. 381. — [9]) Ibid. 1901, I, S. 542. — [10]) Zeitschr. d. Landwirthschaftskammer f. d. Provinz Sachsen 1901, S. 1669. — [11]) Arbeiten d. deutschen Landwirthschaftsgesellschaft, Heft 59, Berlin 1901. — [12]) Die landwirthschaftlichen Versuchsstationen 1901, S. 379.

langt, dafs Torfmehl völlig unverdaulich ist und aufserdem noch Stoffe in den Koth überführt, welche sonst dem Thierkörper erhalten geblieben wären [1]).

Eine einheitliche Methode zur Untersuchung und Bewerthung der Melassefuttermittel hat Bersch [2]) in Vorschlag gebracht, doch stiefs seine Methode zur Bestimmung des verdaulichen Stickstoffes und des Zuckergehaltes auf Widerspruch.

Molenda [3]) hat auf ein einfaches Verfahren zur Zuckerbestimmung, Gonnermann [4]) auf die Mängel der üblichen Methoden zur Bestimmung des Melassegehaltes der Melassefuttergemische hingewiesen.

Statistik und Nationalökonomie. Die Anzahl der im Berichtsjahre 1900/1901 in Deutschland im Betriebe befindlichen Zuckerfabriken betrug 395. Mit Rüben bebaut waren 443460 ha, verarbeitet wurden 12252291 Tonnen Rüben und producirt 1974786 Tonnen Zucker (Rohwerth). Die Zuckereinfuhr belief sich auf 1347 Tonnen, die Ausfuhr auf 1114239 Tonnen. Der Consum betrug 767575 Tonnen, d. i. pro Kopf der Bevölkerung 13,56 kg.

Von dem exportirten Zucker, dessen Menge fast 60 Proc. der ganzen Production ausmacht, entfallen auf England etwa 600000 Tonnen und auf die Vereinigten Staaten von Amerika rund 300000 Tonnen.

Im Jahre 1900/1901 wurde auf der ganzen Welt erzeugt: Rübenzucker 6049600 Tonnen, Rohrzucker 3425000 Tonnen, zusammen 9474600 Tonnen.

Im Jahre 1901 haben sich drei Ereignisse vollzogen, welche geeignet erscheinen, die Rübenzuckerfabrikanten in höchstem Mafse zu beunruhigen, da als Folge derselben eine Verdrängung des Rübenzuckers vom Weltmarkte zu fürchten ist. Speciell für Deutschland würde ein solches Factum den Ruin des gröfsten Theiles der Zuckerindustrie bedeuten, da nach den obigen statistischen Angaben 60 Proc. der deutschen Production exportirt werden müssen.

Diese drei Ereignisse sind erstens das unerwartet rasche Wiederaufleben der Zuckerindustrie in Cuba, deren Erzeugnifs während des amerikanisch-spanischen Krieges von nahe 1000000 Tonnen auf 300000 Tonnen zurückgegangen war, im letzten Jahre aber unerwartetermafsen schon wieder mehr als 625000 Tonnen betragen hat und wahrscheinlich in der Campagne 1902/1903 schon wieder die Ziffern vor dem Kriege erreichen wird.

---

[1]) Vergl. auch Cap. Agriculturchemie. — [2]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirthschaft 1901, S. 655. — [3]) Die deutsche Zuckerind. 1901, S. 1502. — [4]) Ibid. 1901, S. 216.

Das zweite wichtige Ereignifs ist die Einführung eines Zuckerzolles in England, wodurch in dem wichtigsten Consumlande der Zucker vertheuert wird.

Endlich das dritte, schwerwiegendste bilden die Verhandlungen der Brüsseler Zuckerconferenz, auf welcher England nicht nur diejenigen Länder mit Compensationszöllen bedroht hat, welche Prämien geben, sondern auch erklärt hat, den Nutzen, welchen die Zuckerkartelle am Inlandzucker sich dadurch gesichert haben, dafs sie dessen Preis, soweit es die Differenz zwischen Einfuhrzoll und Inlandssteuer gestattet, erhöht haben, beseitigen zu wollen. Hierzu ist zu bemerken, dafs für Deutschland die Inlandsconsumsteuer pro Doppelcentner augenblicklich 20 Mark beträgt, der Einfuhrzoll hingegen 40 Mark. England verlangt nun, dafs die Differenz auf 6 Francs, der Zoll also bei Beibehaltung der Inlandssteuer auf 24,80 Mark herabgesetzt werde, womit selbstverständlich die Möglichkeit eines Kartellnutzens ausgeschlossen, ja selbst ein Import von Rohrzucker in gröfserem Mafsstabe ermöglicht werden würde.

In Verbindung mit den Befürchtungen, dafs der Zuckerexport gänzlich aufhören möchte und in Rücksicht auf die aufserordentlich grofse Ernte des vergangenen Jahres sind allerlei Vorschläge aufgetaucht, den Ueberschufs von Zucker im Inland zu beseitigen, welche jedoch grofsentheils wenig Aussicht auf Erfolg versprechen. Wir erwähnen die Bestrebungen zur Bildung eines capitalkräftigen Bankensyndikats zur Erwerbung grofser Zuckervorräthe, ferner die Bemühungen, krystallisirten Zucker in denaturirtem Zustande in gröfseren Mengen an das Vieh zu verfüttern, sowie die von der Staatsregierung wohlwollend geförderten Bemühungen zur Einführung der in England so ausgedehnten Marmelade- und Jamfabrikation bei uns.

Stärke- und Stärkezuckerfabrikation.

Literatur. Die Fabrikation von Stärkezucker, Dextrin, Maltosepräparaten, Zuckercouleur und Invertzucker, ein Handbuch für Stärke-, Stärkezucker- und Invertzuckerfabrikanten. Von Dr. Wilhelm Bersch. A. Hartleben's Verlag.

Landwirthschaftliches. Eine neue Kartoffelkrankheit ist in einigen Gegenden Südfrankreichs verheerend aufgetreten, welche mit der bekannten „Schwarzbeinigkeit“ der Kartoffeln vielleicht identisch, derselben jedenfalls aber sehr ähnlich ist [1]).

Eingehende Versuche über den Einflufs der Kartoffelsorte und der Düngung auf die Qualität des Stärkemehles hat Goffry [2]) angestellt.

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1901, S. 402. — [2]) Ibid. 1901, S. 251.

Fabrikation. Ein Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke mittelst fester organischer oder anorganischer Säuren oder saurer Salze bei niederer Temperatur unter Vermeidung von Dextrinbildung ist Fol[1]) patentirt worden.

Belmas[2]) unterwirft die Rohstärke einer theilweisen Aufschliefsung mittelst seines patentirten Verfahrens, um dieselbe für den späteren Reinigungsprocefs vorzubereiten.

Classen hat sich eine ganze Reihe von Patenten[3]) ertheilen lassen, nach denen er sowohl Holz, Sägespähne und anderes cellulosehaltiges Material als auch stärkehaltige oder stärkeähnliche Substanzen enthaltende Stoffe mittelst schwefliger Säure, Schwefelsäure, Chlor und Sauerstoff aufschliefst und in gährungsfähige Dextrose überführt.

Calmette ist sein Verfahren, mittelst der Mucedineen[4]) Getreide, Kartoffeln, Mais u. s. w. ohne vorherige Abscheidung der Stärke direct in Glucose umzuwandeln und dabei die Bildung von Alkohol und Kohlensäure gänzlich zu vermeiden, patentirt worden. Das erhaltene Product ist frei von Dextrin, da Letzteres von den Mucedineen in Dextrose übergeführt wird.

Die bisweilen beobachtete Trübung von Stärkesyrupen beim Verdünnen mit Brunnenwasser kann, wie Saare[5]) zeigt, auf die Bildung von Eisenphosphat zurückzuführen sein.

Betriebscontrole. Die von Baumert und Bode zur Bestimmung des wahren Stärkegehaltes der Kartoffeln angewendete Methode ist von Behrend und Wolfs[6]) nochmals eingehend durchgeprüft worden, wobei sich dieselbe als durchaus zuverlässig erwiesen hat.

Saare[7]) hat eine technische Methode zur Bestimmung der technisch gewinnbaren Stärke und des technisch gewinnbaren Klebers im Weizen angegeben und constatirt, dafs im Grofsen und Ganzen zwar die Stärkeausbeute der technischen Untersuchung sich mit dem Befunde der chemischen Analyse deckt, dafs dagegen die Höhe des gewinnbaren Klebers nicht im bestimmten Verhältnifs zu der Höhe des chemisch gefundenen Eiweifsgehaltes steht und dafs demnach die Zusammensetzung der Gesammteiweifsstoffe offenbar eine wechselnde ist.

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, II, S. 355. — [2]) Ibid. II, S. 357. — [3]) Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 1901, II, S. 348 ff., 754, 940. — [4]) Ibid. 1901, II, S. 766. — [5]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1901, S. 492. — [6]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 461. — [7]) Zeitschr. f. Spiritusind. 1901, S. 59.

Gährungsgewerbe.

Von

M. Delbrück und **O. Mohr.**

Bierbrauerei.

Biographisches. Das Berichtsjahr hat den Tod zweier um das Brauereigewerbe hochverdienter Männer gebracht; wenige Wochen nach dem Jubiläum des 25jährigen Bestehens der „Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München" verschied am 24. Nov. deren langjähriger Leiter Louis Aubry. Besondere Verdienste hatte sich der Verstorbene um die Einführung der Hefereinzucht nach dem Hansen'schen System erworben. Publicistisch war er besonders als Mit-Herausgeber der Zeitschrift für das gesammte Brauwesen thätig.

Noch kurz vor Jahresschlufs kam die Trauerkunde von dem am 30. December erfolgten Ableben des englischen Forschers Morris, dessen Hauptarbeiten auf dem Gebiete der Enzymchemie liegen, vor Allem auf dem Gebiete des Stärkeabbaues, Arbeiten, die er meist in Gemeinschaft mit anderen Forschern, wie Brown, Millar, Moritz, ausführte. Gemeinsamer Arbeit mit letztgenanntem Forscher entstammt auch ein gröfseres Werk: Text-book of the Science of Brewing.

Literarisches. Von Werken, die im Laufe des Jahres auf den Büchermarkt erschienen, mögen Erwähnung finden:

Braungart: Der Hopfen aller hopfenbautreibenden Länder der Erde als Braumaterial. München und Berlin, Verlag von R. Oldenbourg.

Lindner: Mikroskopische Betriebscontrole in den Gährungsgewerben mit einer Einführung in die technische Biologie, Hefereincultur und Infectionslehre. 3. Auflage, Berlin, Verlag von P. Parey.

Schifferer: Praktische Betriebscontrole eines Mälzerei- und Brauereibetriebes. München und Berlin, Verlag von R. Oldenbourg.

Windisch: Anleitung zur Untersuchung des Malzes auf Extractgehalt, sowie auf seine Ausbeute in der Praxis, nebst Tabellen zur Ermittelung des Extractgehaltes. 3. Auflage, Berlin, Verlag von P. Parey.

Wolf: Jahrbuch für die deutschen Actien-Brauereien und Actien-Malzfabriken, XI. Jahrgang. Freiburg i. Br., Selbstverlag des Verf.

Statistisches. Die Anbauflächen für Sommergerste betrugen nach amtlichen Ermittelungen [1]) im Deutschen Reiche im laufenden Jahre 1859265 ha gegen 1670033 ha im Vorjahre. Geerntet wurden 3321102 Tonnen, gegen das Vorjahr mehr 318920 Tonnen. Die Welternte an Gerste beträgt nach Schätzungen des ungarischen Ackerbauministeriums [2]) 312 bis 313 Mill. Hektoliter. Die mit Hopfen bebauten Flächen im Deutschen Reiche umfafsten 37599 ha gegen 37191 ha im Vorjahre [3]), die darauf erzielte Ernte betrug 125188 dz gegen 217824 dz im Jahre 1900 [4]).

Ein- und Ausfuhr von Bier im deutschen Zollgebiete 1901 [5]):

Einfuhr.		
In Flaschen	1361 dz	im Werthe von 52000 Mk.
„ Fässern	704923 „	„ „ „ 10087000 „
Ausfuhr.		
In Flaschen	441256 dz	im Werthe von 14603000 Mk.
„ Fässern	689863 „	„ „ „ 8949000 „

Mälzerei. Weitere Untersuchungen von Windisch [6]) über die Zweckmäfsigkeit der umschichtigen Luftwasserweiche [7]) ergeben als besondere Vorzüge dieser Methode: Verbesserung der Keimfähigkeit der Gerste, Verringerung des Malzschwundes und damit in Zusammenhang stehend Erhöhung des Extractgehaltes. Kalte Haufenführung bedingt nach Versuchen von Windisch [8]) einen niedrigen Diastasegehalt, ist daher dringend zu empfehlen, da für Brauereizwecke ein enzymreiches Malz nicht erwünscht ist. Zu denselben Resultaten wie Windisch kommt Evans [9]), der

---

[1]) Deutscher Reichsanzeiger 1901, Nr. 304; nach Wochenschr. f. Brauerei 19, 17. — [2]) Deutsch. Handelsarchiv 1901, Octoberheft; nach Wochenschr. f. Brauerei 18, 626. — [3]) Vierteljahrshefte zur Statistik des Deutschen Reiches 1901, III. — [4]) Ibid. 1901, IV. — [5]) Wochenschr. f. Brauerei 19, 71. — [6]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei, Berlin 1901, S. 20—22. — [7]) Dieses Jahrb. 1900, S. 362. — [8]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei, Berlin 1901, S. 23. — [9]) Journ. of the Feder. Inst. of Brewing 1901, S. 264.

vor Allem die schrittweise Aenderung von diastatischer Kraft, Wassergehalt und Extractergiebigkeit auf der Tenne verfolgt. Von besonderem Interesse ist die Beobachtung, dafs bei kalter Haufenführung das Maximum der diastatischen Kraft bereits am siebenten Tage erreicht ist und von da ab allmählich wieder zurückgeht. Bei Verwendung verschieden zusammengesetzter Weichwässer (destillirtes Wasser, hartes Wasser mit viel Gyps, Magnesiumsulfat und Chlornatrium, sodahaltiges Wasser, salpeterhaltiges Wasser und eisenhaltiges Wasser) waren Unterschiede im Weichverlust kaum zu beobachten, nach sieben Tagen herrscht in Bezug auf diastatische Kraft, Trockensubstanz und Wassergehalt fast völlige Uebereinstimmung, am zehnten Tage zeigte das mit eisenhaltigem Wasser behandelte Malz gegenüber den anderen nicht unbeträchtlich geringere diastatische Kraft.

Um Malze für die schnelle Erzeugung consumreifer Biere zu erzielen, läfst Vollmann[1]) die Gerste, nachdem sie drei bis vier Tage in der üblichen Weise geweicht ist, auf der Tenne so dick aufschichten, dafs die Haufentemperatur zunächst 20 bis 22° C. nicht übersteigt. Am sechsten Tage wird sie in ca. 2 m hohe Haufen geschichtet, bis höchstens einen Tag, je nach der Temperatur von 25 bis 37° C. stehen gelassen, hierauf ausgebreitet und in dieser Lage je nach der Kühlung wieder stehen gelassen, um hierauf wieder in Haufen geschichtet und einen Tag stehen gelassen zu werden, welches Verfahren nach Befinden mehrere Male wiederholt werden kann. Durch das hohe Aufschichten soll erhebliche Auflockerung und Zuckerbildung im Grünmalz hervorgerufen werden, so dafs nach dem Darren ein aromatisches Malz erzielt wird, in welchem aufserdem die Eiweifsstoffe in einer für die Hefeernährung besonders günstigen Weise abgebaut sind. Mit derartigem Malz hergestelltes Bier soll bedeutend früher consumreif sein als nach gewöhnlichem Verfahren bereitetes.

Ueber Aenderungen im Mälzungsvermögen ein und derselben Gerste berichtet E. R. Moritz[2]), der beobachtet hat, dafs sich eine Gerste im Herbst anders vermälzt als im Frühjahr. Zu Anfang der Campagne vermälzt, liefert die Gerste ein Malz, das an diastatischer Kraft, an Extractgehalt und an Gehalt löslicher, nicht coagulirbarer Eiweifsstoffe dem Malze nachsteht, das aus derselben Gerste nach mehrmonatlichem Lagern zu erzielen ist. Verfasser nimmt an, dafs diese Aenderungen in der Natur der Gerste begründet sind, dafs das Korn zu der Zeit, wo es gewöhnlich zur Aussaat gelangt, besonders gut für die Keimung und somit für die Mälzerei vorbereitet ist. Windisch und Hasse[3]) zeigen, dafs

[1]) Patentschrift Nr. 124 504. — [2]) Brewer's Journ. (London) 1901, S. 789. — [3]) Wochenschr. f. Brauerei 18, 493—495.

die bei der Keimung der Gerste neugebildeten Pentosane ausschliefslich auf Blatt- und Wurzelkeime entfallen und dafs das Material zur Bildung dieser Pentosane dem Stärkegehalt des Kornes entnommen wird.

Den Einflufs verschiedener Temperaturen und Antiseptica auf das proteolytische Enzym des Malzes, die Peptase, studirt F. Weifs[1]). Das Temperaturoptimum liegt bei 47 bis 48° C., bei 70° hört die Enzymwirkung auf. Antiseptica, wie Thymol, Chloroform, Formol, Salicylsäure, schwächen schon in sehr verdünnten Lösungen die Enzymwirkung. Sehr geringe Mengen Mineralsäuren befördern die Wirkung, gröfsere zerstören das Enzym. Gegen organische Säuren ist die Peptase weit unempfindlicher. Aufser dem proteolytischen Enzym findet Verfasser noch ein Enzym mit Labwirkung im Malz.

C. Bleisch[2]) beschreibt Einrichtung und Wirkungsweise einer neuen Dampftrommeldarre der Berliner Actiengesellschaft für Eisengiefserei und Maschinenfabrikation, früher S. C. Freund u. Co., Charlottenburg. Das Darren geschieht in einem Trommelpaar, einer Schwelk- und einer Darrtrommel, die in ähnlicher Weise wie die Keimtrommeln construirt sind. Die Heizung der Schwelktrommel geschieht vor Allem durch die der Darrtrommel entweichende Heifsluft, Letztere wird mit Luft, die durch Abdampf erwärmt ist, geheizt; aufserdem befinden sich in der Darrtrommel Heizkörper für gespannten Dampf, um genügend hohe Abdarrtemperatur erzielen zu können. Die Hauptvorzüge der Trommeldarre bestehen einmal in der leichten Regulirbarkeit der Heizung, zum anderen aber darin, dafs keine besondere Feuerstätte für die Darre nöthig ist, sondern nach dem Dampfkesselhaus verlegt werden kann.

Sudhausarbeit. Der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei in Berlin ist ein Sudverfahren patentirt worden[3]), das dadurch gekennzeichnet ist, dafs die Nachwürzen eines Sudes mit Vorderwürze eines nachfolgenden Sudes gemeinsam verkocht werden, nachdem die Mischung der Nachwürzen mit der Vorderwürze bei einer Temperatur geschehen ist, bei der die Enzyme aus der Vorderwürze eine Einwirkung auf die Extractstoffe der Nachwürze ausüben können. Der Hauptvortheil des Verfahrens besteht erstens darin, dafs Zeit gespart wird, indem während des Laufens der Nachwürzen die Vorderwürze bereits gekocht werden kann, und zweitens, dafs die Vorderwürze des folgenden Sudes, die mit den Nachgüssen des ersten Sudes vereinigt wird, noch kräftige enzymatische Wirkung auf diese Nachwürzen auszuüben vermag.

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 79—97. — [2]) Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 24, 169—173. — [3]) D. R.-P. 117918.

An Stelle des Läuterbottichs wird von Windisch[1]) sehr warm die Einführung der Filterpresse empfohlen, die in verschiedenen ausländischen Brauereien auch bereits mit Erfolg verwendet wird. Als besondere Vortheile dem alten Läuterbottich gegenüber ergeben sich, dafs die Vorderwürze sofort blank läuft, dafs der ganze Läuterprocefs in wesentlich kürzerer Zeit vollendet ist, vor Allem aber, dafs es möglich ist, Malz in feinster Schrotung zu verwenden, wodurch denkbar höchste Ausbeute gewährleistet wird.

P. Petit[2]) sucht Beziehungen festzustellen zwischen dem Säuregehalt der Würze und deren coagulirbaren Eiweifsstoffen. Er versetzt eine Dreimaischwürze und eine Zweimaischwürze mit verschiedenen Mengen sauren Kaliumphosphats, beziehungsweise einer bestimmten Menge Soda und bestimmt nach einer Stunde Kochens das coagulirte Eiweifs. Bestimmte Gesetzmäfsigkeiten findet er nicht, sondern nur, dafs in der That eine starke Beeinflussung der Menge des coagulirbaren Eiweifses durch den Säuregrad der Würze stattfindet.

Gährung. Nichts Geringeres als den völlig infectionslos verlaufenden Gährprocefs in der Brauerei hat das Nathan'sche Brauverfahren[3]) im Hansena-Apparat zum Ziel. Der Hansen zu Ehren Hansena benannte Apparat besteht in einem ca. 100 hl fassenden gufseisernen, innen mit Glasemail überzogenen Cylinder mit hermetisch schliefsendem Deckel, durch den ein quirlartiger Rührer ins Innere des Gefäfses geht. Das Gefäfs ist von einem schmiedeeisernen Mantel zur Aufnahme von Kühl- oder Heizmaterial umgeben. Die heifse Würze kommt in das Gefäfs, wird durch Kühlflüssigkeit rasch gekühlt (100 hl brauchen ca. drei bis vier Stunden, um auf 10 bis 15° C. gebracht zu werden), während gleichzeitig behufs Lüftung keimfreie Luft vermittelst einer Vacuumpumpe durch die Würze gesaugt wird. Dann wird aus den mit dem Hauptgefäfs in Verbindung stehenden Reinzuchtapparaten Hefe in die Würze gedrückt und durch die Quirlthätigkeit aufs Feinste in der ganzen Würze vertheilt. Nach zwei bis drei Stunden Bewegung läfst man die Hefe drei bis vier Stunden in Ruhe; dieser Wechsel zwischen Ruhe und Bewegung dauert die ersten drei Tage an. Nach jeder Ruhepause entfernt die Vacuumpumpe die gebildete Kohlensäure. Die Lüftung, die in mäfsiger Stärke die ersten zwei bis drei Tage betrieben worden ist, wird am dritten oder vierten Tage durch Einströmenlassen von Kohlensäure ersetzt. Sind drei Viertel der angestrebten Vergährung erreicht,

---

[1]) Jahrb. d. Versuchs- und Lehranst. f. Brauerei, Berlin 1901, S. 254—265. — [2]) Le brasseur français, nach La bière 9, 137 (1901). — [3]) Wochenschr. f. Brauerei 18, 354—356.

so läfst man die Hefe ausreifen, indem man gleichzeitig allmählich mit der Temperatur bis 1° oder 0° heruntergeht. Dann wird das Bier carbonisirt und kann nun entweder direct auf die Transportgefäfse filtrirt werden oder in einen zweiten Hansena-Apparat behufs Pasteurisirens gedrückt werden. Die Bewährung dieses Gährverfahrens würde eine völlige Umgestaltung der Brauereien mit sich bringen, der Lagerkeller kommt ganz in Wegfall, das Kühlschiff wird überflüssig, Kühlvorrichtungen, Ventilationseinrichtungen für den Gährkeller fallen fort, jede Infectionsgefahr ist ausgeschaltet, da sich die Emailgefäfse aufs Beste mit Dampf sterilisiren lassen, und schliefslich wird ganz aufserordentlich an Zeit gewonnen.

Die Schnelligkeit, mit der verschiedene Kohlehydrate vergohren werden, steigt nach Prior und Schulze[1]) mit der Gröfse des osmotischen Druckes der Lösung des betreffenden Kohlehydrates, da zugleich hiermit das Diffusionsvermögen des Kohlehydrates zunimmt. Bei Gemischen von Kohlehydraten wird dasjenige schneller vergohren, dessen osmotischer Partialdruck der gröfsere ist, vorausgesetzt, dafs dadurch etwa vorhandenes geringeres Diffusionsvermögen des betreffenden Kohlehydrates ausgeglichen wird. Im Gegensatz zu Rapp's Beobachtung, dafs Glucose und Fructose gleich schnell vergohren werden, zeigen die Verfasser, dafs die Glucose, entsprechend ihrem gröfseren Diffusionsvermögen rascher vergährt wie Fructose. Dieselbe Beobachtung macht Knecht[2]), der noch besonders hervorhebt, dafs unter keinen Umständen beide Zuckerarten nach einander, sondern stets neben einander vergohren werden.

Interessante Beobachtungen über Beeinflussung der Gährkraft der Hefe durch Lagern derselben bei verschiedenen Temperaturen sind von Lange und Haymann[3]) gemacht worden. Wurde fertige, abgeprefste Hefe bei Temperaturen von 1 bis 2,5° gelagert, so nahm die Gährkraft allmählich zu bis zum 45. Tage, um von da ab wieder zurückzugehen, bei 6,5 bis 8° gelagert, hatte die Hefe schon am 25. Tage den Höhepunkt der Gährkraft, gleichbedeutend mit dem Maximum an Zymasegehalt, erreicht, bei 17,5 bis 22,5° war der Zymasegehalt am achten Tage am höchsten, bei Lagerungstemperaturen von 27,5° und darüber trat keine Erhöhung der Gährkraft mehr ein, vielmehr sank dieselbe ziemlich rasch. Um den Einflufs der verschiedenen Lagerungstemperaturen auf das proteolytische Enzym der Hefe und die Invertase festzustellen, wurde aus diesen verschieden warm gelagerten Hefen Prefssaft hergestellt, der auf sein Gelatineverflüssigungs- und Rohr-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 14, 208—215. — [2]) Centralbl. f. Bacteriol. u. Parasitenk. II, 7, 161—167, 215—228. — [3]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei, Berlin 1901, S. 16—19.

zuckerinversionsvermögen untersucht wurde. Es zeigte sich, dafs gleichen Schritt mit der Zymaseabnahme eine starke Zunahme des Endotrypsins hielt, die Invertase zeigte sich ziemlich unempfindlich gegenüber den Temperatureinflüssen.

Delbrück[1]) macht auf die hohe Bedeutung des Antagonismus zwischen Zymase und Endotrypsin für die Gährungsgewerbe aufmerksam, zunächst dafs man es ganz in der Hand habe, eines der beiden Enzyme die Oberhand gewinnen zu lassen; dieselbe Hefe, warm gelagert, verliert an Zymase, das peptische Enzym erlangt das Uebergewicht, bei kalt gelagerter Hefe verschiebt sich das Verhältnifs beider Enzyme zu Gunsten der Zymase. Weiter aber ergaben Untersuchungen der Hefe in verschiedenen Wachsthumsperioden auf Zymasegehalt, dafs entgegen der früheren Annahme, das Maximum der Gährkraft werde erst nach vollendetem Hefewachsthum erreicht, der gröfste Zymasegehalt sich in Hefe findet, die in vollster Sprofsthätigkeit begriffen ist, zwei Stunden nach dem Anstellen. Solange sich die Hefe Bedingungen gegenüber findet, die das Leben befördern: starke Lüftung, Gegenwart von gährfähigem Zucker, wird die Zymasebildung und -erhaltung günstig beeinflufst, auch wenn sich die Hefe in stickstofffreien Nährlösungen befindet (Heferegenerirung nach Hayduck), kräftige Lebensthätigkeit läfst also eine schädigende Wirkung der peptischen Enzyme in der Hefe nicht aufkommen. Anders wenn die Hefe in Hungerzustand versetzt wird, dann greift, vor Allem bei höherer Temperatur, das Endotrypsin, dessen normale Aufgabe die Nutzbarmachung der Eiweifsstoffe aus den Nährlösungen oder der Reserveeiweifsstoff der Hefe ist, die Eiweifs- und eiweifsähnlichen Stoffe der Hefe selbst an, zunächst die Zymase, dann das Protoplasma selbst und das Ende ist Selbstverdauung der Hefe, ein Procefs, der ja fabrikmäfsig zur Gewinnung von Hefefleischextract (s. u. S. 344) ausgenutzt wird.

Ein Verfahren zur Herstellung von Bier oder bierähnlichen Getränken unter gleichzeitiger Gewinnung von Prefshefe ist F. Sauer patentirt worden[2]). Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dafs eine diastasehaltige ungehopfte Würze mit obergähriger Hefe angestellt und nach der Hauptgährung die zur Verarbeitung auf Prefshefe geeignete Hefe von der Würze getrennt, letztere pasteurisirt, mit gekochter und gehopfter, zweckmäfsig dextrinreicher Würze versetzt und mit ober- oder untergähriger Bierhefe der Nachgährung unterzogen wird.

In einer Reihe von Arbeiten zeigt Will[3]), dafs die Farbe

---

[1]) Jahrb. d. Versuchs- u. Lehranst. f. Brauerei, Berlin 1901, S. 297—304. — [2]) D. R.-P. 121524. — [3]) Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 24, 501—505, 537—542, 553—556, 569—573.

des Bieres keineswegs allein von der Farbe der Würze abhängt, sondern dafs verschiedene Heferassen ein verschiedenes Entfärbungsvermögen für Würzen besitzen, besonders stark entfärben wilde Hefen.

Ueber die Wärmemengen, die bei der alkoholischen Gährung entwickelt werden, herrschen aufserordentlich weit aus einander gehende Angaben. Nachdem Bouffard[1]) diese Wärmemengen vor einigen Jahren in gährendem Traubenmost zu 23,1 Cal. für ein Grammmolekül Traubenzucker bestimmt hatte, findet sie Brown[2]) in gährender Bierwürze zu 21,4 Cal. für dieselbe Menge Traubenzucker.

Nach Korff[3]) sollte die Gährungsenergie verschiedener Heferassen durch Sauerstoff verschieden stark beeinflufst werden, Iwanowski und Obrastzow[4]) konnten einen solchen Unterschied nicht constatiren.

Um rasche Vergährung der Würzen zu erzielen und die Gährungskohlensäure zu gewinnen, saugt Seyboth[5]) die Kohlensäure mittelst Wasserstrahlgebläse ab und läfst sie von Wasser absorbiren. Durch öfteres Durchführen normaler Unterhefe auf Würzen von allmählich gesteigerter Acidität und Temperatur hat Jacquemin diese Hefe dazu gebracht, Würze bei Temperaturen von 25° und darüber zu vergähren. Das erhaltene Bier stimmt in Eigenschaften und Haltbarkeit mit untergährigen Bieren überein.

Im verflossenen Jahre sind Pflanzenfleischextracte in gröfserer Zahl unter verschiedenen Namen, wie Ovos, Sitogen, Siris auf den Markt gekommen, wohl sämmtlich im Wesentlichen auf dieselbe Weise dargestellt: Selbstverflüssigung, d. h. Selbstverdauung von Hefe und Einengen des von den leeren Zellhüllen abfiltrirten Saftes auf Fleischextractconsistenz. Eine Analyse[6]) des Sitogens zeigt zwischen Gehalt dieses Extractes an organischer Substanz, Mineralstoffen und Gesammtstickstoff und dem Gehalte des Liebig'schen Fleischextractes an den genannten Stoffen ziemliche Uebereinstimmung. Das Louis Aubry[7]) patentirte Verfahren zur Herstellung eines solchen Extractes ist kurz folgendes: Die gesiebte Hefe wird durch Waschen mit Ammoniumcarbonatlösung entbittert, sehr trocken abgeprefst und mit 5 bis 10 Proc. ihres Gewichtes Kochsalz versetzt, worauf rasch Verflüssigung eintritt. Vortheilhaft läfst man die verflüssigte Hefe

---

[1]) Compt. rend. de l'ac. d. sc. **121**, 357. — [2]) Journ. of the Feder. Inst. of Brewing 1901, p. 93—103; nach Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **24**, 273—276, 291—293. — [3]) Centralbl. f. Bacteriol. u. Parasitenk. II, **4**, 465. — [4]) Ibid. II, **7**, 305—312. — [5]) Patentschrift Nr. 116122. — [6]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genufsmittel **4**, 446—448. — [7]) D. R.-P. 120346; Zeitschr. f. Spiritusind. **24**, 360.

einige Zeit bei niedriger Temperatur stehen, digerirt sie dann zwei bis drei Stunden bei 50° und bringt sie rasch zum Sieden oder trägt sie allmählich in siedendes Wasser ein. Die noch heifse Flüssigkeit wird von den Zellresten und coagulirten Eiweifsstoffen abfiltrirt und bei niederer Temperatur eingedampft, wobei eine Kochsalz- und weitere Eiweifsabscheidung erfolgt. Nach erfolgtem Absetzen wird das nahezu klare Extract filtrirt. Die Isolirung der Producte, die bei der Selbstverdauung der Hefe entstehen, ist Gegenstand einer Arbeit von Kutscher[1]). Aufser den bereits von Schützenberger aufgefundenen Tyrosin, Leucin und Alloxurbasen wurden vom Verfasser noch festgestellt: Ammoniak, Asparaginsäure, Histidin, Arginin, Lysin und eine Substanz der Formel $C_8H_6N_4O_4$. Genannte Stoffe finden sich weder im Extract aus wohlgenährter Hefe noch im Biere, sie sind also Producte der Einwirkung des tryptischen Enzyms der Hefe auf die Leibessubstanz der Hefe selbst, einer Einwirkung, die nur erfolgt, wenn sich die Hefe im Hungerzustand befindet.

Verschiedenes. Ueber die Beurtheilung von Brauwasser vom biologischen Standpunkte aus spricht Will[2]) auf der Versammlung der wissenschaftlichen Station für Brauerei in München. Er betont vor allem, dafs nicht die Zahl der entwickelungsfähigen Keime mafsgebend für die Beurtheilung des Wassers ist, sondern dafs vielmehr die Art der Keime ausschlaggebend und dafs es daher von gröfster Bedeutung ist, durch Wahl geeigneter Nährsubstrate eine Trennung der Keime in Gruppen anzustreben. Ungünstig zu beurtheilen sind Wässer mit Gehalt an Cultur- und wilden Hefen, weniger bedenklich ist ein Gehalt an Schimmelpilzsporen. Bezüglich der Bacterien ist vor Allem ihre Entwickelungsenergie während der Gährung zu beachten, nur solche Wässer mit starkem Bacteriengehalt sind zu beanstanden, die, mit Hefe und Würze angestellt, eine beträchtliche Entwickelung von Bacterien erkennen lassen.

Um Saccharin in Bier nachzuweisen, führt Wirthle[3]) den Süfsstoff durch Behandeln mit Aetznatron in Salicylsäure über, die er vermittelst der Eisenchloridreaction nachweist.

Die Arsenvergiftungen durch Bier in England haben eine gröfsere Anzahl analytischer Arbeiten[4]) hervorgerufen, die sich mit dem Nachweis von Arsen in Zucker, Malz, Bier und Brennmaterialien beschäftigen. Im Bier weist Chapman[5]) Arsen dadurch nach, dafs er in das entgeistete, stark mit Salzsäure versetzte Bier Kupfergaze einhängt und eine Stunde lang kocht. Bei Abwesen-

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 32, 59—78. — [2]) Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 24, 745—750. — [3]) Chem.-Ztg. 24, 1035. — [4]) Journ. of the Feder. Inst. of Brewing 7, 181—189, 314—337. — [5]) The Analyst 26, 8—10.

heit von Arsen bleibt die Gaze blank, im anderen Falle wird sie mifsfarbig und gestattet die Vornahme weiterer Arsenreactionen.

Spiritusfabrikation.

Biographisches. Einen schweren Verlust erlitt die deutsche Spiritusindustrie durch den am 19. October erfolgten Tod Max Märcker's, des Mannes, dessen Lebensarbeit es unter Anderem gewesen ist, die Spiritusindustrie, die noch vor 30 bis 40 Jahren fast völlig auf empirischen Grundlagen ruhte, auf festen wissenschaftlichen Boden zu stellen. Seinen Ideen und seinen und seiner zahlreichen Mitarbeiter Forschungsergebnissen verschaffte er weitgehende Verbreitung durch sein Werk: Handbuch der Spiritusfabrikation, das innerhalb von 20 Jahren sieben Auflagen erlebte, und die Zeitschrift für Spiritusindustrie, die er in Gemeinschaft mit Delbrück herausgab. Märcker's grofser Verdienste auf agriculturchemischem Gebiete ist an anderer Stelle gedacht.

Statistisches. Nach amtlichen Erhebungen [1]) betrug die Kartoffelernte 1901 auf 3318832 ha Anbaufläche 48687261 t gegen 40585317 t auf 3218777 ha im Vorjahre. Diese unerwartet hoch gesteigerte Kartoffelproduction macht es unmöglich, die Kartoffeln, soweit sie nicht als Speise- und Futterkartoffeln und zur Stärkefabrikation Verwendung finden, sämmtlich zu Brennereizwecken zu verbrauchen, da der Spiritusmarkt schon ohnehin schwer in Folge von Ueberproduction gedrückt ist. In Folge dessen sind wieder Bestrebungen in den Vordergrund getreten [2]), des Kartoffelsegens durch Verarbeitung der Kartoffeln durch Trocknen in Conserven für Speise- und Futterzwecke Herr zu werden.

Die Spiritusproduction im Betriebsjahre 1900/01 hat, wie aus nachstehenden Zahlen [3]) hervorgeht, eine sehr beträchtliche Steigerung erfahren, mit der leider die Consumsteigerung nicht gleichen Schritt gehalten hat. Der Verbrauch an Trinkbranntwein ist gegen das Vorjahr nicht beträchtlich gestiegen, dafür ist erfreulicher Weise eine beträchtliche Steigerung im Spiritusverbrauch für gewerbliche u. s. w. Zwecke zu verzeichnen. Für das Betriebsjahr 1899/1900 liegen jetzt ausführlichere Angaben über die Production [1]) vor, auch sie mögen hier Erwähnung finden.

Betriebsjahr	Gesammtproduction	Gesammtverbrauch
1900/1901	4 060 397 hl	3 759 102 hl
1899/1900	3 667 820 „	3 592 394 „

---

[1]) Vierteljahrsheft zur Statistik des Deutschen Reiches 1901, III. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusind. 24, 523, 533, 534—535. — [3]) Deutscher Reichsanzeiger, nach Zeitschr. f. Spiritusind. 24, 431.

Der Verbrauch vertheilt sich wie folgt:

Betriebsjahr	Trinkbranntwein	für gewerbliche u. s. w. Zwecke	Ausfuhr
1900/1901 . . .	2 409 598 hl	1 161 516 hl	187 994 hl
1899/1900 . . .	2 379 886 „	1 052 504 „	160 004 „

Spiritusproduction im Betriebsjahre 1899/1900 nach verwendeten Rohmaterialien:

Kartoffelbrennereien	2 947 991 hl
Getreidebrennereien	598 706 „
Melassebrennereien	94 734 „
Brennereien, die sonstige Materialien verarbeiten	26 389 „

Der gröfste Theil des in Getreidebrennereien erzeugten Alkohols, nämlich 420 843 hl, entfällt auf Hefebrennereien [1]), deren Hefengewinnung auf ca. 27 000 000 kg zu veranschlagen ist.

Malzbereitung, Verzuckerung der Stärke, Maischprocefs. Während die Entschalung von Kartoffelmaischen schon längst Bürgerrecht in der Brennereipraxis erworben hat, war über die Zweckmäfsigkeit des Entschalens der viel schalenreicheren Maismaischen so gut wie nichts bekannt. Behrend [2]) hat darüber ausgedehnte Versuche angestellt, deren Ergebnisse kurz folgende sind. Ein Entschalen ist unter allen Umständen empfehlenswerth, da dadurch eine bessere Ausnutzung des Maischraumes ermöglicht wird, nur darf die Entschalung nicht zu weit getrieben werden, da mit den Schalen der Maische recht beträchtliche Zuckermengen entzogen werden, Zuckermengen, die auch dann noch ziemlich grofs waren, wenn die Schalen mit Wasser nochmals ausgewaschen wurden.

Einen Zerkleinerungsapparat für Henze-Dämpfer bringt die Maschinenfabrik von C. Wischer [3]), Stargard, in den Handel. Der Apparat besteht aus einem Gehäuse, einem Deckel, der mittelst Spannbügel dicht verschlossen werden kann, einem mit Schlitzen versehenen Rost und einem Rostschieber, der durch Handrad verstellbar ist. Der Apparat wird in dem Anblaserohr zwischen Henze und Vormaischbottich angebracht. Das Anblasen der gedämpften Masse geschieht, indem bei geschlossenem Rostschieber zunächst die Absperrvorrichtung des Henze geöffnet wird und dann der Rostschieber. Bei vorkommenden Verstopfungen wird die Absperrvorrichtung am Henze geschlossen und der Deckel des Apparates durch Lösung des Spannbügels geöffnet. Auf diese

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 25, 35, 37. — [2]) Ibid. 24, 492—493, 502—503. — [3]) Uhland's Wochenschr. 1901, Nr. 17; nach Zeitschr. f. Spiritusind. 24, 351.

Weise läfst sich die Verstopfung beseitigen, ohne dafs der Dampfdruck des Henze abgelassen werden mufs.

Um Stärke ohne Anwendung von Malz zu verzuckern, erhitzt Classen [1]) die Stärke mit wässeriger schwefliger Säure im Autoclaven auf 80° und führt behufs Bildung von Schwefelsäure Luft, Sauerstoff oder Sauerstoff abgebende Körper, z. B. Superoxyde, Manganate und dergl., ein und erhitzt eine Stunde lang zur Verzuckerung auf 110 bis 120°. Durch analoge Behandlung [2]), nur bei höherer Temperatur (120 bis 145°), gelingt auch die Ueberführung der Cellulose des Holzes in gährfähigen Zucker.

Ein dem Amylo-Verfahren [3]) in vieler Hinsicht ähnliches Verfahren hat sich E. J. Barbet [4]) in Oesterreich patentiren lassen, das sich aber von genanntem Verfahren dadurch unterscheidet, dafs der Pilzverzuckerung eine theilweise Verzuckerung durch Säure vorangeht, dafs von der verzuckerten Maische eine Würze gezogen wird und dafs endlich die Gährung in offenen Gefäfsen verläuft. Der gebrochene Mais wird zunächst mit salzsäurehaltigem Wasser gekocht, mit Kreide neutralisirt und filtrirt. Die erhaltene Würze wird nach vorhergegangener Sterilisation durch Schimmelpilze völlig verzuckert, wobei entweder sofort oder hinterher die Vergährung durch Reinhefe unterstützt wird. Das bei der Gährung gebildete Gemisch von Hefe und Schimmelpilzen soll sich besonders zur Brotbereitung eignen.

Das Studium der Organismen, die bei der Bereitung des Awamori thätig sind, eines stark alkoholhaltigen Getränkes, das auf den Lushu-Inseln gebraut wird, ist Gegenstand einer Arbeit von Inui [5]). Zunächst wird die Braumethode des Getränkes eingehend beschrieben, des Weiteren die dabei in Frage kommenden Organismen. Die Verzuckerung geschieht durch einen auf Reis cultivirten Schimmelpilz, Aspergillus luchuensis, die Vergährung durch zwei Saccharomyces-Arten, S. Awamori und einer S. anomalus-Species. Die Letztere verleiht dem Getränk das eigenthümliche Aroma.

Prior und Wigmann [6]) beschreiben die Darstellung und Eigenschaften des Achroodextrin III, das sie aus einem durch Diastase verzuckerten Kartoffelstärkekleister nach Vergährung der Maltose durch fractionirtes Auskochen mit Alkoholwassermischungen neben anderen Präparaten isolirten. $[\alpha]_D = +171{,}1^\circ$, Reductionsvermögen: 42,5 (Maltose = 100). Es ist durch Hefe Logos voll-

---

[1]) Patentschrift Nr. 118541; nach Zeitschr. f. Spiritusind. **24**, 444. — [2]) Patentschrift Nr. 118540; nach Zeitschr. f. Spiritusind. **24**, 445. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 1900, S. 344. — [4]) Zeitschr. f. Spiritusind. **24**, 263. — [5]) Journ. of the College of Science, Imp. University Tokyo **15**, 3 (1901); nach Zeitschr. f. Spiritusind. **24**, 452. — [6]) Bayer. Brauerjourn. **10**, 206—207 und 218—219 (1901); nach Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen **24**, 278—279.

ständig, durch Hefen Saaz und Frohberg schwieriger und nur unvollständig vergährbar.

Die letzte Arbeit des verstorbenen englischen Forschers Morris[1]) handelt über das Zusammenwirken von Diastase und Hefe auf unverkleisterte Stärke. Gerstenstärke mit Wasser und kaltbereitetem Malzauszug werden unter Umschütteln mittelst Schüttelmaschine digerirt, daneben wird eine gleiche Mischung unter Hefezusatz ebenso behandelt. Dabei zeigt sich, dafs Diastase bei Gegenwart von Hefe eine ca. dreimal so grofse Verzuckerungskraft zeigt wie bei Abwesenheit derselben. Weitere Versuche ergaben, dafs weder die Gegenwart nicht gährfähiger Hefezellen noch die Einwirkung eines vorher mit Hefe vergohrenen Malzauszuges eine derartig starke Stärkehydrolyse hervorrufen konnte. Die Vergährung unverkleisterter Stärke war aber nur bei solchen Stärkearten zu beobachten, deren Körner bereits in der Kälte von Diastase angegriffen werden, auf unverkleisterte Kartoffelstärke z. B. war Diastase auch bei Gegenwart von Hefe ohne Einwirkung.

Um Maltose aus Gemischen von Glucose und Maltose zu isoliren, läfst A. C. Hill[2]) die Glucose durch Saccharomyces Marxianus vergähren. Maltose wird durch den Pilz nicht angegriffen und kann durch geeignete Alkoholbehandlung aus der vergohrenen Flüssigkeit in reinem Zustand gewonnen werden.

Hefe, Hefeführung, Gährung. Eine vergleichende Zusammenstellung auf Grund eigener und anderer Forscher Arbeiten über das Verhalten der Hefezelle und ihrer Enzyme gegenüber schädigenden chemischen Agentien giebt Bokorny[3]), aus der vor Allem hervorgeht, dafs fast durchgängig die Hefezellen weit empfindlicher gegenüber solchen Stoffen sind wie die Hefenenzyme. Die Widerstandsfähigkeit der Letzteren ist eine sehr verschiedene, am widerstandsfähigsten zeigt sich die Invertase. Als schädigende Stoffe kommen besonders in Frage Säuren, freies Alkali, Formaldehyd, Sublimat.

In einer Reihe von Arbeiten studirt Grüfs[4]) Oxydaseerscheinungen bei der Hefe. Zwar ist es Verfasser nicht gelungen, das Enzym selbst zu isoliren, wohl aber läfst sich aus obergähriger Hefe ein Prefssaft gewinnen, welcher Oxydasereactionen giebt. Als solche benutzt Grüfs die färbende Einwirkung auf Papier, das mit Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorhydrat getränkt war, Guajak wurde nicht oxydirt. Von besonderem Interesse war, dafs abgeprefste obergährige Hefe auf das oben genannte Reagenspapier nur reagirte, wenn dieses aufserdem noch mit Soda-

[1]) Transact. of the Chem. Soc. 1901, p. 1086. — [2]) Proc. Chem. Soc. 17, 45 (1901); nach Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 24, 627. — [3]) Chem.-Ztg. 25, 365—366. — [4]) Wochenschr. f. Brauerei 18, 310—312, 318—321.

lösung behandelt war, untergährige Hefe dagegen reagirte nur auf das reine Reagenspapier, nicht aber auf das mit Soda behandelte. Dieses verschiedenartige Verhalten beider Hefen klärt Verfasser dadurch auf, dafs er in obergährigen Hefen Stoffe von reducirenden Eigenschaften, „Reductionskörper", nachweist, die die Reaction auf Tetramethyl-p-phenylendiaminchlorhydrat ohne Sodazusatz maskiren. Das Auftreten sowohl der Oxydase wie der Reductionskörper hängt mit dem physiologischen Zustand der Hefe zusammen, kurz nach der Gährthätigkeit sind Letztere in gröfserer Menge vorhanden, beim Lagern verschwinden sie allmählich.

Ueber Lebensbedingungen der verschiedenen Arten Milchsäurebacterien in Brennereimaischen, Milch und Bier liefert Henneberg[1]) eine gröfsere Arbeit. Von praktischem Interesse sind darin vor Allem die Angaben über den Säuerungsgrad, den die verschiedenen Bacterien in Maischen und Würzen bewirken.

Kunsthefebereitung bei Verwendung von technischer Milchsäure, die schon seit einigen Jahren Gegenstand ausgedehnter Versuche ist, geschieht nach Bücheler[2]) behufs möglichster Verminderung der Infectionsgefahr in der Weise, dafs das wie üblich gemaischte Hefegut bei 62,5 bis 60° verzuckert wird; darauf wird mit der Kühlung begonnen und sofort auch das nöthige Quantum Milchsäure (auf Hefegefäfse für 1000 Liter Gährbottichraum 500 bis 700 ccm 50 proc. technische Säure) zugegeben. Ist die Kühlung bis auf 30 bis 32° gediehen, erfolgt der Zusatz der Mutterhefe, dann wird weiter gekühlt und bei einer den jeweiligen Verhältnissen der Brennerei entsprechenden Temperatur die Gährung sich vollziehen lassen.

Bücheler[3]) ist ein Verfahren patentirt worden[4]) zur Bereitung von Kunsthefe ohne Milchsäuregährung. Die in üblicher Weise hergestellte Hefemaische wird mit so viel Schwefel- oder Phosphorsäure versetzt, dafs aus den organisch-sauren Salzen der Maische die organischen Säuren gerade in Freiheit gesetzt werden. Als Kriterium für diesen Punkt dient die Methylviolettreaction. Nach Abkühlung auf Gährtemperatur findet der Zusatz der Mutterhefe statt. Nach 18 bis 20 Stunden ist die Hefe reif, der Säuregrad ist derselbe wie in der angestellten Hefe, um rund 50 Proc. niedriger wie bisher üblich. Die durch dieses Verfahren erzielten Vortheile sollen nach Verfassers Angaben bestehen vor Allem in einer Abkürzung der Gährdauer um 24 Stunden in Folge gröfserer Gährungsintensität, reinerem Gährungsverlauf, höherer Alkoholausbeute und Verbesserung der Schlempequalität.

Um Hefe für Versandzwecke zu conserviren, empfiehlt

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 24, 371, 381, 392. — [2]) Ibid. 24, 98. — [3]) Ibid. 24, 412. — [4]) D. R.-P. 123 437.

Heron[1]) dieselbe in abgeprefstem Zustand mit 70 bis 80 Proc. Glucose zu mischen, wodurch man feste Blöcke erhält, in denen sich die Hefe vorzüglich conserviren soll. Colette und Boidin de Seclin[1]) vermischen die Prefshefe mit wasserfreier Stärke, die trocknend auf die Hefe wirkt. Derartig conservirte Hefe soll namentlich als Bäckerhefe empfehlenswerth sein.

In Revisionsberichten aus Brennereien der Provinzen Brandenburg, Pommern, Posen, Schlesien, Ost- und Westpreufsen giebt Parow[2]) eine Zusammenstellung der verarbeiteten Kartoffeln nach Sorten- und Stärkegehalt, der Vergährungsgrade, der Alkoholausbeuten u. s. w. In allen der genannten Provinzen wurde verarbeitet „Prof. Märcker". Der Stärkegehalt schwankte zwischen 16,9 bis 23,0 Proc., meist betrug er über 20 Proc.; die Vergährung war meist eine genügende (1,0 bis 6,0 Proc. Balling), die Alkoholausbeute meist eine gute, mehrfach sogar eine sehr gute. Mit einer Ausnahme ging sie stets über 10,8 und stieg bis zu 12,5 Proc. vom Maischraum. Mit Ausnahme von Schlesien verarbeiteten alle Provinzen häufig „Daber" mit einem Stärkegehalt zwischen 19,2 und 24,0 Proc. Die Vergährung liefs meist zu wünschen übrig, auch die Alkoholausbeute war keine besonders günstige, es wurden 8,2 bis 11,9 Proc. Alkohol vom Maischraum erzielt. Aufserdem häufig verarbeite Kartoffeln waren:

	Stärkegehalt	Vergährung	Alkoholausbeute
Hannibal . .	17,9 bis 24,6 Proc.	1,8 bis 5,5 Proc. Ball.	11,0 bis 11,6 Proc.
Imperator .	19,4 „ 20,0 „	2,0 „ 4,0 „ „	8,7 „ 11,7 „
Athene . . .	17,7 „ 18,0 „	1,2 „ 4,0 „ „	9,2 „ 10,3 „
Seed	16,4 „ 18,4 „	0,7 „ 1,0 „ „	11,2 „

Eine Methode zur Unterscheidung von Getreide- und untergähriger Bierprefshefe ist von Lintner[3]) aufgefunden worden. Beide Hefen unterscheiden sich sehr wesentlich in ihrem Verhalten bei höheren Temperaturen. Während die Gährkraft, gemessen durch die Anzahl Cubikcentimeter Kohlensäure, die 10 g Hefe aus 400 ccm 10 proc. Zuckerlösung in der dritten halben Stunde entwickeln, bei untergährigen Bierhefen bei 30° eine aufserordentlich hohe war, sank sie bei 45° bereits auf $^1/_2$ bis $^2/_3$ derjenigen bei 30°, um bei 50° ganz geringe Werthe anzunehmen. Völlig anders verhielten sich die Getreideprefshefen, bei ihnen war bei 45° eine sehr beträchtliche Steigerung der Gährkraft gegenüber bei 30° zu constatiren und auch bei 50° zeigten sie noch eine sehr beträchtliche Gährkraft.

Destillation, Rectification. Guillaume[4]) schaltet zwischen zwei Platten der Destillations- resp. Rectificationscolonne einen

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 24, 128. — [2]) Ibid. 24, 292—293, 300—301. — [3]) Ibid. 24, 359—360. — [4]) Ibid. 24, 364.

Behälter, dessen Fassungsvermögen erheblich gröfser ist als das der Colonnenplatten, derartig ein, dafs die Flüssigkeit aus der über dem Behälter liegenden Platte durch ihn durchfliefsen mufs, um zu den unteren Platten zu gelangen. Auf diese Weise wird ein Ausgleich in dem Alkoholgehalte der auf den oberen und unteren Platten der Colonne befindlichen Flüssigkeit herbeigeführt.

Slavicek[1]) läfst die Colonnenböden, deren Oeffnungen von erhöhten Rändern umgeben sind, schräg von einer Seite des Apparates zur anderen verlaufen und mit nach unten gebogenen Rändern der tiefer liegenden Seite in die Flüssigkeit eintauchen, welche die Rinnen der darunter liegenden Böden erfüllt. Es soll dadurch ein seitliches Entweichen der durch die Oeffnungen der Colonnenböden aufsteigenden Dämpfe verhindert werden.

Das den neuen „Dephlegmatoren" [2]) gezollte Lob wird auch im verflossenen Jahre allseitig bestätigt[3]). Trotz der kurzen Zeit ihres Bestehens haben sie sich ungemein schnell in den Brennereien eingeführt, besonders in Verbindung mit eintheiligen continuirlichen Apparaten. Zwar bleibt bei eintheiligen Apparaten der Lutter in der Schlempe, aber die früher gehegte Besorgnifs, dafs lutterhaltige Schlempe dem Vieh schädlich sei, hat sich als unbegründet erwiesen. Dagegen wirkt ein Alkoholgehalt der Schlempe beim Verfüttern namentlich auf die Qualität der producirten Milch ungünstig, wie Heinzelmann[4]) gelegentlich einiger Revisionsreisen feststellen konnte. Die unvollständige Entgeistung der Maische war in den meisten Fällen eine Folge zu schneller Destillation, namentlich bei entschalten Maischen, die sich schwerer vorwärmen wie treberhaltige. In einer Brennerei, in welcher ein zweitheiliger continuirlicher Apparat in Betrieb war, lag die Ursache unvollständiger Gewinnung des Alkohols darin, dafs im Laufe der Jahre die Löcher der unteren Siebböden der Luttercolonne in Folge der durchströmenden Dämpfe sich allmählich erweitert hatten, daher der Lutter zu rasch nach unten flofs. Dies hat zur Folge, dafs mehr Dampf für die Luttercolonne gegeben werden mufs, der dann der Maischcolonne entzogen wird.

Für die Beurtheilung der Güte von Destillirapparaten ist einer der entscheidenden Factoren die Wärmemenge, welche den Apparaten zur Erreichung des gewünschten Effectes zugeführt werden mufs. E. Haack[5]) beschreibt die in der Berliner Versuchsbrennerei des Vereins der Spiritusfabrikanten in Deutschland angewendete Methode zur Bestimmung dieser Wärmemenge, die im Wesentlichen auf einer genauen Messung der Dampfmenge beruht, welche zum Abbrennen eines bestimmten Quantums Maische

[1]) Zeitschr. f. Spiritusind. 24, 425. — [2]) Dieses Jahrb. 1900, S. 375. — [3]) Zeitschr. f. Spiritusind. 24, 353. — [4]) Ibid. 24, 108. — [5]) Ibid. 24, 127—128.

verbraucht wird. Bezüglich der Einzelheiten des Verfahrens und der Berechnung des Verhältnisses zwischen theoretischem und thatsächlichem Wärmeverbrauch sei auf das Original verwiesen.

Lavollay und Bourgoin [1]) entfuseln den Rohspiritus durch Einwirkung eines elektrischen Stromes auf den Alkohol, in dem unlösliche Manganate suspendirt sind. Dasselbe Verfahren soll zur Geschmacksverbesserung bei Wein, Obstwein, Bier dienen.

Technische Verwendung des Spiritus. Nicht die Vermehrung des Trinkbranntweinconsums, sondern die des Consums für technische Zwecke ist das Ziel des deutschen Brennereigewerbes, ein Ziel, das nach zwei Richtungen hin erstrebenswerth ist: einmal, weil es Deutschland von ausländischem Petroleum in sehr weitgehendem Maſse unabhängig zu machen im Stande ist, zum anderen aber, weil es zu einer Erhöhung der Rentabilität der landwirthschaftlichen Betriebe beiträgt. Welche Fortschritte auf diesem Gebiete im letzten Jahre gemacht worden sind, zeigte die Ausstellung der deutschen Landwirthschaftsgesellschaft in Halle a. S. [2]). Nicht weniger wie 63 Spiritus-Motoren, die den verschiedensten Zwecken dienten, waren zur Ausstellung gelangt: feststehende Motoren, Locomobilen, Locomotiven, Motorboote, Automobile. Die Betriebskosten stellen sich auſserordentlich billig, meist nicht theurer, bisweilen sogar billiger wie bei Benzin- oder Petroleummotoren. Auch die Spiritusbeleuchtung hat recht wesentliche Fortschritte gemacht, besonders erwähnenswerth von neuen Lampenconstructionen ist eine kleine Spiritusglühlampe Piccolo der Actiengesellschaft für Spiritusbeleuchtung und -heizung, Leipzig, die bei einer Leuchtkraft von 25 bis 30 Hefner-Kerzen nur einen Spiritusverbrauch von 40 bis 50 ccm pro Stunde aufweist, und als Gegenstück hierzu eine Lampe der Firma Heinrichsdorff [3]), Berlin, die mit einer Leuchtkraft von 500 Hefnerkerzen sich besonders zur Beleuchtung von Fabrikräumen, zu Auſsenbeleuchtung u. s. w. eignet. Da diese Lampe pro Stunde nur 450 ccm Spiritus verbraucht, kann sie, was den Kostenpunkt anlangt, sogar mit dem elektrischen Bogenlicht concurriren.

Daſs auch das Ausland, namentlich aber Frankreich, dieser wirthschaftlich so hoch wichtigen Frage volle Würdigung angedeihen läſst, geht daraus hervor, daſs, nachdem erst im Monat November des Berichtsjahres eine Ausstellung für technische Verwendung von Spiritus in Paris veranstaltet worden war, die französische Regierung für den Mai 1902 zu einer internationalen Ausstellung nach Paris einlädt, die ebenfalls die technische Verwendung des Spiritus zum Gegenstand hat.

---

[1]) Patentschrift Nr. 116693 und 118048. — [2]) Zeitschr. f. Spiritusind. 24, 273. — [3]) Ibid. 24, 516.

Essigfabrikation.

Die Ein- und Ausfuhr von Essig im Gebiete des Deutschen Reiches[1]) für 1901 betrug:

	in Fässern	in Flaschen
Einfuhr	1 819 dz	32 dz
Zufuhr	20 094 „	20 019 „

Zur Essigfabrikation wurden in Deutschland 160 000 hl Spiritus verwendet. Die beiden wichtigsten Essigbacterien, Mycoderma aceti Pasteur und Bacterium xylinum Brown, unterscheiden sich nach Bertrand und Sazerac[2]) dadurch, dafs Bacterium xylinum Glycerin zu Dioxyaceton oxydirt, während Mycoderma aceti ohne Einwirkung darauf ist.

In einem Berichte über die Arbeiten in der Schnellessigfabrik der Versuchsanstalt des Verbandes deutscher Essigfabrikanten beschreibt Rothenbach[3]) die in der Versuchsanstalt vorgenommenen Versuche, bei der Schnellessigfabrikation möglichst hochconcentrirten Essigsprit zu erzielen. Die Reinzuchtessigpilze mufsten allmählich an den hohen Säuregehalt gewöhnt werden. Bei Anwendung des Dreibildnersystems, einer leichten Maische von 10 Proc. Alkohol und 2 Proc. Säurehydrat und eines Denaturates von 33$^1/_2$ bis 34 Proc. Alkohol und ca. 4 Proc. Säurehydrat war es im Anfang nöthig, täglich nur drei Güsse, dagegen acht Rückgüsse zu machen, um den Alkohol möglichst vollständig zu verarbeiten. Nach Verlauf von 17 Monaten nach erfolgter Einsäuerung waren die C-Bildner auf einen Säuregehalt von 13$^1/_4$ bis 13$^3/_4$ Proc. gebracht, die B-Bildner lieferten einen Essig von 12$^1/_4$ bis 12$^3/_4$ Proc. und die A-Bildner einen solchen von ca. 10 Proc. Säure. Kurz vor diesem Zeitpunkte war der normale Betriebsplan eingeführt worden: vier Güsse und vier Rückgüsse. Später wurde der Denaturatzusatz bei den B- und C-Bildnern erhöht, dabei stieg die Säure bei den C-Apparaten auf 14 Proc., die der B-Bildner auf 12$^3/_4$ bis 13 Proc. Im weiteren Verlaufe stieg die Säure der C-Bildner bis auf 14$^3/_4$ bis 15, die der B-Bildner bis auf 14, die der A-Bildner bis auf 10$^1/_2$ bis 11 Proc., allerdings wurde dabei die Zahl der Rückgüsse wieder auf acht vermehrt. Vom praktischen Standpunkte aus betrachtet, kann man eine derartige Zahl von Rückgüssen nicht für zweckmäfsig halten, vor Allem wegen nicht unbeträchtlicher Verluste an Essigsäure in Folge von Ueberoxydation; es ist daher von diesem Standpunkte aus überhaupt unrationell, Rückgüsse zu machen. Findet sich in der durch die Bildner ge-

[1]) Monatl. Nachw. über den auswärtigen Handel des deutschen Zollgebietes, Decemberheft 1901. — [2]) Compt. rend. de l'Acad. d. sc. **132**, 1504—1507. — [3]) Die deutsche Essigind. 5, 214—217.

gangenen Maische noch Alkohol, so empfiehlt es sich, entweder die Maische niedriger zu stellen oder die Bildner zu erhöhen. Bei Weglassung der Rückgüsse ist allerdings, worauf Frings[1]) hinweist, zur Erzielung guter Ausbeuten unbedingt gröfste Sorgfalt bei Bereitung der Maischen nöthig, vor Allem ist für eine sehr gründliche Mischung der Componenten, Denaturat, Essig, Wasser, Sorge zu tragen.

Kuckhoff[2]) ist eine Kippvorrichtung zum Abhebern von Essig und anderen Flüssigkeiten gesetzlich geschützt worden, bestehend aus einem excentrisch am Boden gelagerten ovalen Kübel, der nach seiner Füllung etwas nach vorn kippt, dadurch die gläsernen Heber in Thätigkeit setzt und durch ein Gegengewicht nach erfolgter Leerung wieder in die alte Lage selbstthätig zurückgebracht wird.

Bei Bereitung von Wein-, Malz-, Bier-Essig nach dem Orléans-Verfahren sind Essigpilzvegetationen thätig, die sich auf der Oberfläche des in Ruhe befindlichen Essiggutes ansiedeln. Namentlich im ersten Vegetationsstadium sinken diese Colonien leicht unter den Flüssigkeitsspiegel und büfsen dadurch ihre Oxydationswirkung zum gröfsten Theil ein. Rothenbach[3]) schlägt vor, diesen Colonien durch Bestreuen des Essiggutes mit feinen Pulvern, wie Talk, Lykopodium, durch Ueberspannen der Gefäfse mit netzartigem Gewebe oder dergl. einen Halt an der Oberfläche zu geben.

[1]) Die deutsche Essigind. 5, 302—303. — [2]) Ibid. 5, 83—84. — [3]) Ibid. 5, 73—74.

Technologie der Fette und Erdöle.

Von

J. Lewkowitsch.

A. Fette und Wachsarten.

Literatur. Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwerthung. Ed. Donath und B. M. Margosches. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Eine farblose Zusammenstellung der Literatur ohne kritische Sichtung oder Beurtheilung des vorliegenden Materiales. Da sich überdies die Verfasser der Mühe überhoben haben, auf die Originalarbeiten zurückzugehen, und die Richtigkeit der Angaben darunter leidet, ist nicht recht einzusehen, wem mit dieser Monographie gedient sein soll.

Laboratoriumsbuch für die Fett- und Oelindustrie. J. Lewkowitsch, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1902. Dies ist wesentlich ein Tabellenbuch und hat den Zweck, zur raschen Orientirung zu dienen. Das gröfste Gewicht wurde vom Verfasser darauf gelegt, nur die zuverlässigsten Werthe anzuführen. Unter dem Titel:

The Laboratory Companion to Fats and Oils Industries, Macmillan & Co., ist dasselbe Werk in englischer Sprache erschienen.

Analyse des Matières Grasses, G. Halphen, Gauthiers-Villars. Das Buch bildet ein Bändchen der Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire, und es kann daher nicht den Anspruch erheben, mit den gröfseren Werken gleichen Inhalts auf eine Stufe gestellt zu werden.

Allgemeines.

Die Verseifungsgeschwindigkeit einer Anzahl von Fetten mittelst überhitzten Wasserdampfes im Autoclaven hat Klimont[1]) im Laboratorium untersucht. Obwohl die in den Apparat be-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1270.

schickte Wassermenge weit das technisch erlaubte Mafs überschreitet, sind doch die dem Aufsatze beigefügten Tabellen sehr instructiv und unter sich vergleichbar. Sie zeigen, dafs die Verseifung bei 7 Atmosphären Druck nach achtstündiger Einwirkung bei Cocosöl fast Null ist und in dieser Zeit den höchsten Werth — nämlich etwa 40 Proc. Verseifung — bei Talg erreicht. Bei einem Druck von 15 Atmosphären ist schon nach sechs Stunden bei Cocosöl eine Verseifung von über 75 Proc. erreicht und ist der des Talges fast gleich.

In einer Abhandlung, betitelt „Ueber die Einwirkung der höheren, aliphatischen Säuren auf neutrale Alkalicarbonate“ [1]), weist Klimont experimentell nach, dafs bei der im Titel angedeuteten Reaction neben Seife Bicarbonat entsteht. Der Schlufssatz der Arbeit giebt an, dafs die Umsetzung unter glatter Bildung von Bicarbonat verlaufe. Sollte dies etwa eine nach der Gleichung $C_{18}H_{36}O_2 + CO_3Na_2 = C_{18}H_{35}ONa + CO_3NaH$ erfolgende Umsetzung bedeuten, so ist der Autor den quantitativen Beweis dafür schuldig geblieben, da Bicarbonat nur qualitativ nachgewiesen wurde. Uebrigens beruht die Analyse des gefundenen Bicarbonats, welche 62,8 Proc. Glühverlust ergeben haben soll — Theorie 63,1 —, auf einer chemischen Ungeheuerlichkeit.

Die Bildung des Bicarbonats — dessen Entstehung keine Verwunderung erregen kann — erklärt einige ähnliche Versuche Stiepel's [2]), in denen er beim Zusatze von Kochsalz zu einer kochenden Lösung von Soda und überschüssiger Fettsäuren erneute Kohlensäureentwickelung beobachtete. Es bedarf daher gar nicht der sonderbaren Erklärung, dafs Kochsalz den Säurecharakter der Fettsäure erhöhe, denn der Nachweis von Bicarbonat, dessen Existenz Stiepel leugnet, läfst sich leicht erbringen.

Werthvoller sind desselben Autors [3]) Beobachtungen über das Verhalten der Natronsalze der Capronsäure, Heptylsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure gegen Kochsalz. Es wird zahlenmäfsig festgelegt, dafs, während eine verdünnte Capronatlösung nicht aussalzbar ist, stearinsaures Natrium schon in fünfgradiger Kochsalzlösung unlöslich ist.

Systematik. — Neue Fette und Wachse. — Bestandtheile der Fette und Wachsarten.

Als geeignetes Rohmaterial für die Darstellung von Myristinsäure erweisen sich, wie Thoms und Mannich [4]) angeben, die Samen von Virola venezuelensis, aus deren ätherischem Auszuge

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 1901, S. 493. — [2]) Seifenfabrikant 1901, S. 933. — [3]) Ibid. 1901. S. 989. — [4]) Ber. d. d. pharm. Ges. 1901, S. 264.

sich mittelst zweimaligen Umkrystallisirens leicht reines Myristin isoliren läfst. Die Mutterlaugen enthalten kein Oleïn.

Der Versuch Hébert's[1]), durch Reduction von gesättigten Fettsäuren mittelst Zinkstaub zur Synthese ungesättigter Fettsäuren zu gelangen, verlief ohne das gewünschte Resultat, indem sich bei der Destillation von Stearinsäure mit Zinkstaub bei 350 bis 400° neben Kohlensäure und Wasser Kohlenwasserstoffe bildeten.

Ein neues gemischtes Diglycerid — das Oleodimargarin, $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)(O.C_{17}H_{33}O)_2$ — ist von Holde und Stange[2]) im Olivenöl aufgefunden worden und durch starke Abkühlung der ätherischen Lösung des Oeles als eine bei etwa 30° schmelzende Substanz vom spec. Gew. 0,980 isolirt worden. Holde[3]) hat noch besonders gezeigt, dafs beim Verseifen das Diglycerid als gesättigte Säure eine einheitliche Säure mit 17 C-Atomen ergab, und nicht ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure, welch letzteres Gemisch bekanntlich leicht den Eindruck einer einheitlichen Substanz macht. Uebrigens sei hier zugefügt, dafs die früheren Untersuchungen Hehner's und Mitchell's bereits die Abwesenheit von Stearinsäure im Olivenöle festgestellt hatten, so dafs die Möglichkeit, das isolirte Diglycerid könnte Oleopalmitostearin sein, schon vor dieser Untersuchung ausgeschlossen war.

Von neuen Fetten sind etwas eingehender behandelt worden: Akee-Oel, ein dem Palmöl ähnliches Fett, angeblich enthalten im Arillus der Samen von *Bighia Sapida*, einheimisch an der Guineaküste Westafrikas [W. Garsed[4])]; und das Oel aus den Samen des gewöhnlichen Sumachs, *Rhus glabra*, ein dem Olivenöl nahestehendes Oel [G. B. Frankforter und A. W. Martin[5])]. Nur oberflächlich beschrieben[6]) wurden eine Anzahl von Oelen, die sich unter den Schaustücken Indiens — speciell Ceylons — auf der letzten Pariser Ausstellung vorfanden, und zwar: Duhudu-Oel von Celastrus paniculatus; Iriya-Oel von Myristica iriya; Wal-del-Oel von Artocarpus nobilis; Makulu-Oel von Hydrocarpus venenata; Divikadura-Oel von Tabernaemontana dichotoma („Eva's Apfel"); Madol-Oel von Garcinia echinocarpa; Domba-Oel von Calophyllum Inophyllum (Tacahamacfett?); Kon-Oel von Schleicheria trijuga (Macassaröl?).

Das „Wachs" der Blattlaus, Psylla Alni, war von Sundwick zuerst als ein Alkohol und zuletzt als ein Anhydrid[7]) beschrieben worden. Erneute Untersuchungen seitens desselben Forschers[8]) haben nun gezeigt, dafs diese Substanz ein wahres Wachs ist und als solches die Constitution eines Esters hat, entstanden

[1]) Compt. rend. 132, 633. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1901, S. 2402. — [3]) Mitth. d. Königl. Techn. Versuchsanst. 1901, S. 115. — [4]) Pharm. Journ. 1900, S. 691. — [5]) Chem.-Ztg. 1901, S. 934. — [6]) Imper. Instit. Journ. 1901 (Juni). — [7]) Jahrb. 9, 393. — [8]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1901, S. 355.

aus der Vereinigung eines einwerthigen Alkohols mit einer einbasischen Säure. Der alkoholische Bestandtheil ist der Psyllostearylalkohol (Psyllaalkohol), $C_{33}H_{67}.OH$, und die damit verbundene Säure: Psyllostearylsäure (Psyllasäure), $C_{33}H_{66}O_2$ ($C_{32}H_{65}.COOH$).

Zwei neue Pflanzenwachse sind von Greshoff und Sack[1]) ausführlicher beschrieben worden, und zwar das Pisangwachs, erhalten durch Kochen der Blätter einer Musa-Art, und das Gondangwachs aus dem Safte von Ficus ceriflua. Die aus ersterem erhaltenen Bestandtheile werden als Pisangcerylsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, und Pisangcerylalkohol, $C_{13}H_{28}O$, beschrieben. Aus dem Gondangwachs wurden der Ficocerylalkohol, $C_{17}H_{28}O$, und die Ficocerylsäure, $C_{13}H_{26}O_2$, isolirt.

Analytische Untersuchungsmethoden.

a) Physikalische Methoden.

Shukoff hat den von ihm vorgeschlagenen Apparat[2]) für die Bestimmung der Erstarrungstemperatur nunmehr so vereinfacht, dafs er aus den gewöhnlichen im Laboratorium vorhandenen Utensilien zusammengestellt werden kann.

Die Verbrennungswärmen einer beträchtlichen Anzahl von Fetten sind von H. C. Sherman und J. F. Snell[3]) mittelst der Calorimeterbombe festgestellt worden. Die Arbeit ist gewifs eine verdienstvolle. Ob sich jedoch die Methode, wie die Autoren hoffen, als ein Factor bei der analytischen Prüfung einbürgern werde, ist bei der Umständlichkeit der Methode stark zu bezweifeln. Dazu kommt noch, dafs sie, vom Standpunkte des Analytikers aus betrachtet, ohne Weiteres verworfen werden mufs, da sie nicht im Stande ist, Bestimmtes auszusagen, während wir eine Reihe anderer Verfahren besitzen, die diesen Zweck viel besser erfüllen.

b) Chemische Methoden.

Bei der Besprechung des Tortelli'schen Werkes[4]) ist bereits darauf hingewiesen worden, dafs der Verfasser geringe Mengen lactonartiger Substanzen in den nach gewöhnlicher Methode abgeschiedenen Fettsäuren der verschiedensten Fette und Oele aufgefunden hatte. Der ausführlichere Nachweis ist in einer Abhandlung von Tortelli und Pergami[5]) erbracht worden. Man wird also in Zukunft nicht mehr die Säurezahlen — besser gesagt die Sättigungszahlen — der Fettsäuren mit den Verseifungszahlen derselben identificiren dürfen. Doch scheint es erforder-

[1]) Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas 1901, S. 65. — [2]) Jahrb. 8, 404. — [3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1901, S. 164; Chem. Centralbl. 1, 1181 (1901). — [4]) Jahrb. 10, 381. — [5]) L'Orosi 1901, S. 1.

lich, da die Menge der lactonartigen Substanzen mit dem Alter der Fettsäuren zunimmt, ein ausgedehnteres Untersuchungsmaterial zu sammeln, ehe die Sache als spruchreif angesehen werden kann. Der Berichterstatter selbst hat in dieser Hinsicht widersprechende Resultate bei der Untersuchung ranziger Fette erhalten, während die Acetylzahl in diesem Falle zuverlässigeren Anhalt gewährte.

Zur Bestimmung der Jodzahl ersetzt Hanus[1]) in der Wijs'schen Modification der Hübl'schen Methode das Jodchlorid durch Bromchlorid. Wie nicht anders zu erwarten, liefert dieses abgeänderte Verfahren zuverlässige Zahlen. Wesentlich derselbe Vorschlag war bereits von Bellier[2]) gemacht worden.

Mitchell[3]) versucht der Maumené'schen Methode (Messung der Temperaturerhöhung beim Vermischen der Oele mit concentrirter Schwefelsäure) neues Leben zu verleihen, indem er vorschlägt, zum Verdünnen derjenigen Oele, bei denen die bedeutende Temperaturerhöhung zum theilweisen Verkohlen führt, Tetrachlorkohlenstoff (statt des früher empfohlenen Olivenöles oder eines Mineralöles) zuzusetzen. Das Resultat der Arbeit entspricht nicht dem darauf verwendeten Fleifse und die Versuche, mit Zuhülfenahme der Jodzahl einen Factor herauszurechnen, legen jedem Unbefangenen die Frage nahe, ob es denn nicht besser wäre, sich mit der leicht und so exact zu bestimmenden Jodzahl zu begnügen. Der Hinweis auf den zwischen Temperaturerhöhung und Jodzahl bestehenden Parallelismus ist auch nicht neu, da der Berichterstatter schon vor längerer Zeit denselben betont hatte[4]).

Auf Zahlenmaterial, welches einen Vergleich zwischen den Brom- und Jodabsorptionszahlen liefert [H. T. Vulte und L. Logan[5])], kann hier nur hingewiesen werden, ebenso wie auf die Angaben über den Gehalt an flüssigen Fettsäuren und deren Jodzahlen in einer Reihe von Fetten [N. I. Lane[6])].

Das von Halphen[7]) vorgeschlagene Reagens zum Nachweise von trocknenden Oelen und Seethierölen ist nichts Anderes als die von Hehner und Mitchell vor einigen Jahren[8]) gegebene Bromirungsmethode. Der einzige Unterschied besteht in dem Zusatze von Nitrobenzol zur Bromlösung in Eisessig.

Freundlich[9]) giebt zur Berechnung des Diglyceridgehaltes in Fettgemischen, welche Oxyfettsäuren oder deren Glyceride enthalten, eine Formel an, die das Acetyliren unnöthig machen soll. Die Ableitung der Formel ist hübsch, viel zu hübsch, um nicht Bedenken gegen deren unvorsichtige Anwendung zu erregen. Ein

---

[1]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genufsm. 1901, S. 913. — [2]) Ann. Chim. Analyt., Appl. 1899, S. 128. — [3]) Analyst 1901, S. 169. — [4]) Chemical Analysis u. s. w. 1. Aufl., S. 237., 2. Aufl., S. 293. — [5]) Journ. Chem. Soc 23, 156 (1901). — [6]) Journ. Soc. Chem. Industry 1901, S. 1083. — [7]) Journ. Pharm. Chim. 1901, S. 359. — [8]) Jahrb. 8, 401. — [9]) Chem.-Ztg. 1901, S. 1129.

Gemisch von Triglyceriden und Diglyceriden mufs[1]) niedrigere Verseifungszahlen und niedrigere Hehnerzahlen haben als ein Triglycerid, und es ist daher leicht ersichtlich, dafs man bei bekanntem Molekulargewichte des Diglycerids den Procentgehalt berechnen kann. Man könnte nun leicht in die Versuchung gerathen, wenn etwa solch niedrige Zahlen gefunden werden, auf Diglyceride zu schliefsen, und die Fehler der Bestimmungsmethoden könnten schon — besonders bei der Ermittelung der Hehnerzahl — zu unberechtigten Annahmen und Vermuthungen führen. Die Anwesenheit von Diglyceriden in Fetten wird sich daher nicht durch eine Formel errechnen lassen; und deren Anwendung wird auch selten möglich sein, da das Molekulargewicht des Diglycerids meist unbekannt sein wird. Es wird sich also die Acetylirung, die allein mit Sicherheit die Anwesenheit von Diglyceriden feststellen kann, nicht umgehen lassen.

Eine eingehende, jedoch nicht über das Schablonenhafte hinausgehende Untersuchung eines geblasenen Colzaöles ist von Lecoq und Danderwoort[2]) veröffentlicht worden.

Dies gab Lewkowitsch[3]) Verlassung, in einer längeren, obwohl nur als vorläufige Mittheilung anzusehenden Abhandlung eine Fortsetzung seiner Studien über die „oxydirten Fettsäuren“ zu veröffentlichen. In der ersten Tabelle werden zunächst die Constanten der folgenden oxydirten Oele: geblasenes Handels-Ravisonöl, geblasenes ostindisches Handels-Rüböl, geblasenes Handels-Cottonöl, festes Leinöl, geblasenes Handels-Maisöl, aufgeführt und alsdann in weiteren drei Tabellen: die Constanten der daraus abgeschiedenen Gesammtfettsäuren, die Constanten der mittelst Petroleumäthers abgeschiedenen „oxydirten Fettsäuren“ und endlich die Constanten der von den „oxydirten Fettsäuren“ befreiten Fettsäuren. Die Trennung der beiden letzteren Gattungen von einander ist vorläufig keine vollständige. Die weitere Untersuchung der „oxydirten Fettsäuren“ zeigt, dafs dieselben lactonartige Substanzen enthalten, die sich immer von Neuem zu bilden scheinen, sobald man die Fettsäuren in Kalilauge löst und mittelst Mineralsäuren wieder abscheidet.

Der Nachweis von Pflanzenfetten in Thierfetten mittelst der „Phytosterinprobe“[4]) ist durch ausgedehnte Versuchsreihen Bömer's[5]) auf eine sicherere Basis gestellt worden durch die Ausarbeitung der „Phytosterinacetatprobe“. Die Phytosterinprobe, auf der Feststellung der Krystallform und des Schmelzpunktes des aus den Fetten abgeschiedenen „Unverseif-

[1]) Vergl.: Laboratoriumsbuch für die Fett- und Oelindustrie, Tabelle 9. — [2]) Chem. Revue 1902, S. 12; Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. 1901, S. 325. — [3]) Analyst 1902, S. 139. — [4]) Jahrb. 8, 394. — [5]) Zeitschr. f. Nahrungs- u. Genufsm. 1901, S. 1071.

baren“ beruhend, lieferte in der Hand Ungeübter unsichere Resultate. Wenn jedoch, wie jetzt vorgeschlagen wird, das „Unverseifbare“ durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in die Acetate der Alkohole (Cholesterin und Phytosterin) übergeführt wird, und man die alkoholische Lösung krystallisiren läfst, so kann man aus dem Schmelzpunkte der in geeigneter Weise erhältlichen Krystalle annähernd auf den Gehalt an Phytosterin, also implicite auf die Anwesenheit von Pflanzenfetten in Thierfetten schliefsen.

Nützlich für die bessere Abscheidung des Unverseifbaren, als bisher möglich war, dürfte sich ein Wink Ritter's[1]) erweisen, der in dem Vorschlage besteht, die Seife vor dem Ausziehen mit Aether mit Kochsalz zu versetzen.

Unter den Alkoholen, auf welche sich Verley und Bölsing's[2]) Esterificirungsmethode mittelst Essigsäureanhydrid und Pyridin anwenden lassen soll, ist auch Glycerin angeführt. Einige Versuche des Berichterstatters mit Laugenglycerin sowie chemisch reinem Glycerin haben jedoch gezeigt, dafs hierfür das Verfahren unbrauchbar ist.

Technische Producte.

Eine grofse Anzahl von Aufsätzen über einzelne Fette und Oele ist im Berichtsjahre erschienen. Die folgende Aufzählung der wichtigsten derselben mit Angabe der Autoren und Quellen mufs für die hier befolgten Zwecke genügen: Leinöl [Mc. Ilhiney[3]), Kitt[4])], Candlenufs (Bankulnufs)-Oel [Lewkowitsch[5])], Sonnenblumenöl [Jean[6])]; Maisöl [Vulte und Gibson[7])]; Aprikosenkernöl [Dieterich[8])]; Ricinusöl [Thomas und Fendler[9]), Dowzard[10])]; Strophantusöl [Bjalobrzejski[11])]; Schmalzöl [Duyk[12])]; Klauenöl [Holde und Stange[13])]; Japantalg [Ahrens und Hett[14]), Bernheimer und Schiff[15])].

Im Anschlufs hieran sei auch auf eine Abhandlung A. A. Shukoff's[16]) „Ueber russische Oele und Fette“ verwiesen.

Die zahlreichen Aufsätze über Butteruntersuchung und Methoden zur Butterprüfung zeigen, welcher Aufmerksamkeit sich dieser wichtige Gegenstand fortdauernd erfreut. Wie wiederholt an dieser Stelle angedeutet worden ist, ist es bei dem jetzigen

---

[1]) Chem.-Ztg. 1901, S. 872. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1891, S. 3354. — [3]) Report to Commissioner of Agriculture 1901. — [4]) Chem. Rev. 1901, S. 40. — [5]) Ibid. 1901, S. 156. — [6]) Ann. Chim. Analyt. Appl. 1901, S. 166. — [7]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1901, S. 1. — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1009. — [9]) Arch. d. Pharm. 1901, S. 1. — [10]) Chemist a. Druggist 1901, S. 325. — [11]) Pharm. Journ. 1901, S. 199. — [12]) Bull. l'Assoc. Belge de Chim. 1901, S. 18. — [13]) Mitth. d. Königl. Techn. Versuchsanst. 1900, S. 255. — [14]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 684. — [15]) Chem.-Ztg. 1901, S. 1008. — [16]) Chem. Rev. 1901, S. 229, 250.

Stande unserer Kenntnisse nicht möglich, geringere Mengen von Zusätzen, bis zu 10 Proc. oder auch 20 Proc., mit Sicherheit im Butterfett zu erkennen. Diese Thatsache wird in vollstem Mafse von Butterfälschern ausgenutzt und häufig genug kommt man in die Lage, einer Butter auf Grund des analytischen Befundes „the benefit of the doubt“ zu geben, obwohl man die Ueberzeugung hat, dafs eine Fälschung vorliegt. Es ist daher zu bedauern, dafs von vielen Seiten der Versuch gemacht wird, die Reichert-Meifsl'sche Grenzzahl nach unten zu verschieben, oder gar von einer Grenzzahl überhaupt abzusehen, weil entweder wirklich echte Butter zu gewissen Jahreszeiten (s. u.) niedrigere Zahlen aufweist als Butter derselben Provenienz zu anderen Zeiten, oder weil die Importation von sibirischer Butter mit niedriger Reichert-Meifsl-Zahl nach England in rapider Zunahme begriffen ist. Da die Einfuhr von Butter nach England jährlich einen Werth von fast 200 000 Pfd. Sterl. beträgt, so ist es begreiflich, dafs man seitens der butterexportirenden Nachbarländer dem Versuche, die Grenzzahlen herabzudrücken, eine wissenschaftliche Stütze beizulegen versucht. Dies tritt besonders deutlich hervor in einer Broschüre „The Composition of Dutch Butter“ von Dr. van Ryn, welche in England gratis vertheilt wird. Der Autor zeigt an einer Reihe von Analysen, dafs die Buttersorten der nördlichen Provinzen Hollands im October niedrigere Reichert-Meifsl-Zahlen haben als einerseits im September und andererseits in den Monaten November und December. Dies wird richtiger Weise auf die im Spätherbste obwaltenden klimatischen Verhältnisse zurückgeführt, so dafs erst mit Beginn der Einstallung eine Verbesserung der Butter — oder, objectiver gesagt, eine Erhöhung der flüchtigen Fettsäuren — herbeigeführt wird. Dies wird noch besonders gestützt durch die Analyse von Buttersorten aus den südlichen Provinzen Hollands, wo die Kühe fast das ganze Jahr hindurch des Nachts in Ställen gehalten werden, und in Folge dessen kein Sinken der Reichert-Meifsl-Zahlen stattfindet. Der Verfasser zieht hieraus den Schlufs, dafs man eine Butter wegen der niedrigen Reichert-Meifsl-Zahlen allein nicht beanstanden solle. Dem Berichterstatter erscheint es logischer, daraus zu schliefsen, dafs es Pflicht der Butterfabrikanten im Norden Hollands ist, die Kühe so zu halten, dafs sie wie die des südlichen Hollands das ganze Jahr hindurch beste Butter liefern. Eine Beanstandung seitens der öffentlichen Chemiker, die sich nun einmal mangels zuverlässigerer Methoden zur Beurtheilung verfälschter Butter an die Reichert-Meifsl-Zahlen halten müssen, würde dann wegfallen.

L. Th. Reicher [1]) hat gleichfalls an reichem Zahlenmateriale

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 125.

gezeigt, dafs die Reichert-Meifsl-Zahl echter holländischer Butter häufig unter 25 falle, was nach dem soeben Gesagten keiner weiteren Erklärung bedarf. Aehnlich liegen die Verhältnisse in Nordwestdeutschland, wie von P. Vieth [1]) in einem Aufsatze „Der Gehalt des Butterfettes an flüchtigen Fettsäuren" gezeigt wurde.

In Belgien scheint die Butterfälschung mit Cocosöl überhand zu nehmen. Der Nachweis kleiner Mengen ist fast unmöglich. Ob die von Wauters [2]), Vandam [3]), Ranwez [4]) besprochenen Methoden sich als durchweg brauchbar erweisen werden, ist vor der Hand noch zu bezweifeln.

Auf ein patentirtes Verfahren Poppe's [5]), Butter durch Zusatz von flüchtigen Fettsäuren, die aus Butterfett präparirt werden, haltbarer zu machen, sei verwiesen als ein Zeichen der Tendenz, an den Speisefetten „herumzucuriren". Mehr Sinn hat dieses Verfahren in der Fabrikation von Margarine, wenn die flüchtigen Fettsäuren wirklich das Butteraroma bedingen, also die Margarine der Butter auch hierin näher bringen, und thatsächlich ist es auch hierfür durch ein früheres Patent [6]) Poppe's in England beschützt worden.

Den Höhepunkt erreicht das eben erwähnte Bestreben in der Fabrikation der Margarine; und die Sucht, die Margarine der echten Butter möglichst ähnlich herzustellen, treibt manche wunderliche Blüthe. So beschützen Patentnehmer den Zusatz von Wachs [7]), oder von Cholesterin und Cholesterinestern [8]). Trotz dieser Auswüchse macht die Margarinefabrikation solide Fortschritte, die der Natur der Sache nach hauptsächlich in der Apparatur zu suchen sind.

Ein beachtenswerther Versuch, die neueren physikalisch-chemischen Anschauungen auf die Structur der sogen. Eschweger Seifen (Handelsseifen aus Talg und Cocosöl mit hoher Füllung) anzuwenden, ist von A. A. Shukoff [9]) gemacht worden. Er zeigt experimentell, dafs die Eschweger Seife eine Mischung von Kernseife und Leimseife darstelle, da er durch langes Absetzen der flüssig gehaltenen Seife eine Scheidung in zwei Schichten erhielt, zwischen denen sich eine geringe Mittelschicht befand, die offenbar noch aus einer Mischung der beiden Componenten bestand. An der Hand dieser Theorie werden die so häufigen Mifserfolge in der Ausbildung eines schönen Marmors in hübscher Weise erklärt.

Auzenat [10]) hat eine Reihe von Versuchen an gereinigten Seifenunterlaugen, die also hauptsächlich eine kochsalzhaltige Gly-

---

[1]) Milch-Ztg. 1901, S. 12. — [2]) Bull. de l'Assoc. Belge de Chim. 1901, S. 258. — [3]) Ann. d. Pharm. de Louvain 1901, S. 201. — [4]) Ann. Pharm. 1901, S. 241. — [5]) D. R. P. 121 657; Engl. Pat. Nr. 22 458, 1900. — [6]) Engl. Pat. Nr. 15 649, 1900. — [7]) D. R. P. 124 410. — [8]) Engl. Pat. Nr. 7620, 1901; D. R.-P. 127 376. — [9]) Seifensieder-Ztg. 1901, Nr. 22. — [10]) Monit. scientif. 1901, S. 167.

cerinlösung repräsentiren, angestellt, um das sogen. Dialysirverfahren zur Herstellung von Handelsglycerin zu prüfen. Eine Reihe sorgfältig durchgeführter Experimente bestätigte auf wissenschaftlichem Wege das Todesurtheil, welches die Praxis schon längst über diese immer und immer wieder in Handbüchern erscheinende Fabrikationsmethode ausgesprochen hatte.

B. Erdöle.

a. Petroleum.

Literatur. Handbook of Petroleum for Inspectors under the Petroleum Acts, and for those engaged in the storage, transport, distribution, and industrial use of Petroleum and its products, and calcium carbide. J. H. Thomson und B. Redwood, London 1901.

Wie der Titel andeutet, ist der Schwerpunkt des Buches nicht in der wissenschaftlichen Seite zu suchen. Doch möge erwähnt sein, dafs die Autoren in Bezug auf die Erdölbildung eine vermittelnde Stellung zwischen den animalischen und vegetabilischen Theorien einnehmen. Bemerkenswerth ist auch die deutlich zwischen den Zeilen lesbare Tendenz gegen die gesetzliche Erhöhung des Flammpunktes.

Technology of Petroleum. Henry Neuberger und Henri Noalhat. Aus dem Französischen übersetzt von J. G. McIntosh, London. Scott, Greenwood & Co., 1901. Dies ist ein auf breitester Basis angelegtes, reichlich illustrirtes Werk, das sich jedoch wenig vortheilhaft von Bekanntem unterscheidet. Die Hoffnung, die der Titel erregt, dafs die in der Technik geübten Raffinationsmethoden ausführliche Behandlung erfahren würden, wird nicht erfüllt, denn gerade bei der Fabrikation bricht der Text ab.

Journal du Pétrole et des industries qui s'y rattachent ist der Titel eines halbmonatlich in Paris erscheinenden Journals, dessen Herausgeber Henry Neuberger ist.

Theorie der Erdölbildung.

Ein kleiner Beitrag zur Theorie der Erdölbildung ist in dem Aufsatze: „Ueber die Petroleumeinschlüsse im Muschelkalk von Roth-Malsch in Baden" von Engler und Albrecht [1]) zu finden. Die sich anfänglich aufdrängende Vermuthung, dafs hier das directe Umwandlungsproduct des Thierleibes in situ vorliege, mufste als haltlos verlassen werden, und die Ansammlung des Petroleums wird erklärt durch das allmähliche Eindringen des Oeles aus dem umgebenden bituminösen Gesteine unter Wirkung

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 913.

hohen Druckes. So sind nicht nur die Wohnkammern der Ammoniten, sondern auch die Hohlräume des Kalksteines ausgefüllt worden und es wird hierin ein Fingerzeig erblickt, wie überhaupt die Petroleumlager in vielen Fällen entstanden sein mögen.

Laboratoriumsversuche derselben Chemiker [1]) verfolgten den Zweck, die Ansichten Day's [2]) einer Prüfung zu unterziehen. Engler und Albrecht bestätigen im Allgemeinen Day's experimentelle Befunde und schliefsen, wie zu erwarten war, dafs die Trennung der Kohlenwasserstoffe des Petroleums auf Capillaritätswirkung beruht, indem die verschiedenen Kohlenwasserstoffe verschieden schnell emporsteigen. Doch können sie die Folgerungen Day's nicht vollständig unterschreiben. Als ein gewichtiger Grund wird von ihnen die Thatsache angeführt, dafs die chemische Beschaffenheit der Erdöle verschiedener nahegelegener Fundstätten qualitativ oft so verschieden ist, dafs die Annahme eines gemeinsamen Ursprunges ausgeschlossen erscheint.

Aus dem Bitumen des Reutlinger Liasschiefers erhielten Engler und Flachs [3]) durch destructive Destillation unter Druck Petroleum in reichlicher Ausbeute. Sie erblicken hierin eine weitere Bestätigung der animalischen Theorie und betrachten das Bitumen als intermediäres Product zwischen Fettsubstanz und Petroleum.

Neue Funde.

Die aufserordentlich ergiebigen Petroleumspringquellen (gushers) des Staates Texas sind durch die Tagespresse so gut bekannt geworden, dafs eine ausführlichere Erwähnung an dieser Stelle unnöthig erscheint. Dieses Oel ist in Folge seines bedeutenden Schwefelgehaltes nicht geeignet zur Verwendung als Brennöl (vgl. unten).

In der Capcolonie finden sich nach einem officiellen Berichte des amerikanischen Consuls in Capstadt Anzeichen eines Oelgürtels zwischen Ceres und der Mossel Bai (im Devon). Auch in Neuseeland sind begründete Aussichten auf die Existenz eines Oelfeldes vorhanden.

Die vor etwa 30 Jahren begonnenen Versuche, die Oelschätze Ferganas, der östlichsten russischen Provinz Centralasiens, zu heben, waren kurz nach der Inangriffnahme der Arbeit aufgegeben worden, werden jetzt aber in Folge des Baues einer Eisenbahn wieder aufgenommen. Auch den Oelfeldern im südlichen Californien (Kern River), in den Philippinen, in Persien und im Petschoragebiete, dessen Oelvorräthe sich als viel reicher erweisen, als anfänglich vermuthet wurde, wird erhöhte Aufmerksamkeit zu

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 889. — [2]) Jahrb. 10, 390. — [3]) Chem.-Ztg. 1901, S. 1116.

Theil; wie sich denn jetzt auch überall das Bestreben geltend macht, Oele zu fördern, die man bisher wegen ihrer schlechten Brennfähigkeit für Beleuchtungszwecke vernachlässigen mufste, seitdem es sich gezeigt hat, dafs Petroleum als ernstlicher Concurrent der Steinkohle auftreten kann.

Es mag an dieser Stelle angebracht sein, im Hinblick auf die zukünftige Entwickelung der Petroleumindustrie, eine Uebersicht über die Weltproduction zu geben, wie sie für das Jahr 1900 zusammengestellt worden ist.

	Barrels zu 42 Gallonen
Rufsland	77 230 561
Vereinigte Staaten	63 362 704
Galicien	2 346 505
Japan	1 933 800
Rumänien	1 628 535
Sumatra (geschätzt)	1 520 000
Indien	1 078 264
Canada	652 650
Java (geschätzt)	650 000
Deutschland	358 297
Peru (geschätzt)	120,000
Italien	16 000
Summa	150 897 316

Systematik.

Aus Mabery's Laboratorium sind wiederum einige Fortsetzungen der Arbeiten erschienen, die sich mit der Erforschung von Petrolspecies befassen. Ueber die Untersuchung eines californischen Oeles [1]) wurde bereits im Vorjahre berichtet. Nachzutragen wäre noch, dafs die geringe Menge des unter 225° siedenden Destillates höchst charakteristisch für das Oel ist. Die Hauptmenge der unter 225° fallenden Oele besteht aus Methylenen (Naphtenen), ähnlich den aus russischen Oelen erhaltenen, doch unterscheidet sich das Oel vom russischen durch den gröfseren Gehalt an aromatischen Verbindungen sowie durch die Abwesenheit von Normalparaffinen und die Gegenwart bemerkenswerther Mengen von sauerstoff- und stickstoffhaltigen Verbindungen.

Betreffs des japanischen Oeles [2]) wäre noch nachzutragen [3]), dafs in einigen Proben (von Amaze, Miyagowa, Hiyama) feste Paraffine aufgefunden wurden.

[1]) Mabery und Hudson, Amer. Chem. Journ. 25 [4), 253; siehe dieses Jahrb. 10, 393. — [2]) Jahrb. 10, 393. — [3]) Mabery u. Takano, Amer. Chem. Journ. 25 [4], 297.

Die Untersuchung eines Texasöles — aus der berühmten Lucas-Fontäne — seitens Mabery's[1]) zeigte den charakteristischen hohen Schwefelgehalt (2,16 Proc.) und einen 1 Proc. überschreitenden Gehalt an Stickstoff. Die Destillate 130 bis 135°, 155 bis 160° und 190 bis 195° wurden näher untersucht und Zahlen gefunden, die auf die Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{22}$, $C_{14}H_{26}$, $C_{16}H_{30}$ hindeuten. Die Verbindungen gehören demnach der Reihe C_nH_{2n-2} an; da sie sich jedoch wie gesättigte Verbindungen verhielten, so müssen sie als Methylenverbindungen angesprochen werden. Mabery schreibt dem Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ einen doppelten Methylenring zu und betrachtet die Verbindung als Dihexahydrodiphenyl.

Ein Oel aus der gleichen Quelle ist auch von Clifford Richardson und E. C. Wallace untersucht worden[2]). Auf die ausführliche Arbeit mufs verwiesen werden und hier kann nur die Schlufsfolgerung angeführt werden: Das Oel enthält so viel ungesättigte Kohlenwasserstoffe und deren Schwefelderivate, dafs an eine Verwendung des Oeles als Leuchtöl nicht gedacht werden kann. Dieses Texasöl ist daher nur als Heizöl zu verwenden. [Wie schon früher an dieser Stelle hervorgehoben wurde[3]), mufs das Beaumont (Lucas-Fontäne)-Oel von dem schon länger bekannten Oele von Corsicana (Texas) unterschieden werden. Letzteres besteht vorwiegend aus Paraffinen, und die höchsten Fractionen liefern sogar festes Paraffin.] Bemerkenswerth ist auch, dafs etwa die Hälfte des Schwefels in der Form von Schwefelwasserstoff vorhanden ist, der durch Einblasen von Luft in das Oel fast völlig entfernt werden kann.

Aus rumänischem Oele hat Griffiths[4]) ein Pyridinhomologes (?) als eine dicke ölige Flüssigkeit isolirt, die bei 170° siedet und die Eigenschaften einer Base besitzt.

Aus der Fraction 160 bis 165° eines Grosny'schen Oeles erhielten Konowaloff und Plotnikowa[5]) Mesitylen durch Extraction mittelst concentrirter Schwefelsäure.

Balbiano und Paolini[6]) führen aus, dafs, während sich die Gegenwart von cyklischen Kohlenwasserstoffen durch Oxydation mittelst Salpetersäure und Ueberführung in zweibasische Säuren scharf nachweisen läfst, die Auffindung kleiner Mengen von Olefinen Schwierigkeiten darbietet, da die Absorption von Brom eine eindeutige Erklärung nicht zuläfst. Sie fanden nun im Mercuriacetat ein Reagens, welches im Stande ist, kleine Mengen von Olefinen abzuscheiden in der Form einer krystallinischen Verbindung, aus welcher sich durch Behandlung mit Säuren das Olefin

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 1901, S. 264. — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 690. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 10, 393. — [4]) Chem.-Ztg., Rep. 1901, S. 171. — [5]) Chem. Centralbl. 1, 1002 (1901). — [6]) Chem.-Ztg. 1901, S. 932.

wiedergewinnen läfst. Eine Combination der beiden Methoden wird für die Analyse von Petroleumäthern vorgeschlagen, indem die Olefine zuerst mittelst Mercuriacetat entfernt werden, worauf die Naphtene durch Oxydation mittelst Salpetersäure in zweibasische Säuren übergeführt werden.

Durch Ueberleiten von Benzolkohlenwasserstoffdämpfen über frisch reducirtes Nickel erhielten Sabatier und Senderens[1]) aus Benzol selbst: Hexahydrobenzol. Aus den höheren Homologen Toluol, o-Xylol, m-Xylol, Aethylbenzol, Mesitylen, Pseudocumol, Propylbenzol, p-Cymol werden in derselben Ordnung die folgenden Naphtene erhalten: Methylcyklohexan oder Heptanaphten, $C_6H_{11}.CH_3$, Siedep. 125°, m-Dimethylcyklohexan, $C_6H_{10}(CH_3)_2$, Siedep. 121 bis 123°, Aethylcyklohexan, $C_6H_{11}.C_2H_5$, Siedep. 128 bis 129°, Trimethylcyklohexan, $C_6H_9(CH_3)_3$, Siedep. 140 bis 142°, Trimethylcyklohexan, $C_6H_9(CH_3)_3$, Siedep. 145 bis 146°, Propylcyklohexan, $C_6H_{11}.C_3H_7$, Siedep. 153 bis 154°, Dekanaphten oder Menthan, $C_6H_{10}(CH_3)_1(C_3H_7)_4$, Siedep. 166 bis 168°. (Vergl. Kap. Organ. Chemie.)

Technologisches.

In hohem Grade bemerkenswerth sind die Fortschritte, welche in der Verwendung von Petroleum als Heizmaterial gemacht worden sind. Fabriken aller Art in Californien gehen zur Petrolfeuerung über und in den südlichen Staaten der Union findet Petroleum Eingang zur Heizung nicht nur seitens der Eisenbahnen und Zuckerfabriken, sondern sogar in den unlängst errichteten Cottonöl-Mühlen. — Die Auffindung der überaus reichen Oelquellen im Beaumontdistrict wird zweifellos diese neue Verwendung begünstigen und der bisher aus den nördlichen Staaten erfolgten Kohlenzufuhr erwächst ein gefährlicher Concurrent, dessen Machtausdehnung nur eine Frage des Preises sein wird. Der Preis wird natürlich von der relativen Heizfähigkeit abhängen. In dieser Beziehung liegen über das Beaumont-Oel bereits vergleichende Verdampfversuche von J. E. Denton[2]) vor. — Die Nähe der Seeküste — Port Arthur — und die dadurch ermöglichte überaus billige Gelegenheit für die Verfrachtung nach überseeischen Ländern wies naturgemäfs auf den Export hin und wir sehen heute schon, dafs eine stattliche Flotte von Tanksteamern — der Shell Transport and Trading Co. gehörend — das Beaumont-Oel als in den Bereich ihrer Handelsbeziehungen gehörend betrachtet. Es ist daher kaum nöthig hinzuzufügen, dafs diese Dampfer selbst mittelst Petroleums geheizt werden. Die mittelst Petroleums in

[1]) Compt. rend. 132, 210, 566. — [2]) Engin. a. Mining Journ. 73, 169 (1901).

denselben erzeugte Wasserverdampfung ist nach den Angaben der genannten Gesellschaft fast das Fünfzehnfache des Gewichtes des verbrannten Oeles. Es soll jedoch nicht damit behauptet werden, dafs Petroleum als Heizmittel überall billiger sein wird als Kohle. — Die nächsten Jahre werden uns als Zuschauer des Kampfes sehen, der auf den strittigen Gebieten zwischen Petroleum und Kohle entbrennen wird; man kann jedoch schon voraussagen, dafs schliefslich jedes der Brennmaterialien sein eigenes Feld behaupten wird.

Auf dem Gebiete der Beleuchtung ist auch ein wichtiger Fortschritt in der Einführung des Kitson-Lichtes zu verzeichnen. Das Princip des Apparates [1]) besteht in der Verdampfung von Oel, welches unter Druck, zugleich mit etwas Wasser, durch feine Oeffnungen in ein mit Coaks beschicktes Rohr getrieben wird. Die darin erzeugten Dämpfe werden dann, mit Luft gemischt, innerhalb eines Glühstrumpfes u. s. w. verbrannt. Die aufserordentliche Billigkeit des Lichtes im Verein mit der Handlichkeit, da z. B. jede einzelne Strafsenlaterne die ganze Installation repräsentirt, und somit die Unabhängigkeit der Beleuchtung von einer Centralstation sichern dem Kitson-Lichte verdiente Beachtung. Die Beleuchtung war zuerst probeweise in Portland-Place, London, eingeführt und ist nun von den Anwohnern wegen des schönen, blendend weifsen Lichtes der elektrischen Strafsenbeleuchtung vorgezogen worden.

b. Braunkohlenöle.

Aus ferneren Mittheilungen E. v. Boyen's [2]) geht hervor, dafs der unverseifbare zweite Bestandtheil des Montanwachses ein Alkohol ist, der von der Montansäure durch Heifspressen getrennt wird. Demnach würde das Bitumen ein wahres „Wachs" darstellen.

Ein Verfahren zur Gewinnung von Paraffin aus Braunkohlentheer durch Extraction mittelst Alkohols im Autoclaven ist von Pauli [3]) patentirt worden. Die Rentabilität wird wohl in erster Linie davon abhängen, innerhalb welcher Grenzen die Verluste an Alkohol gehalten werden können.

c. Asphalt.

L. F. Peckham [4]) wendet sich gegen den Mifsbrauch, der mit Bezeichnungen wie Reten-, Petrolen-, Asphaltengehalt in der Untersuchung der Asphalte getrieben wird [5]), und zeigt die Werth-

[1]) Engl. Patent Nr. 19848, 1900 und 20210, 1900. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1110. — [3]) D. R.-P. 123101. — [4]) Journ. Franklin Institute, 1901. — [5]) Siehe dieses Jahrb. 7, 389.

losigkeit aller hierauf bezüglichen Angaben. Aus seiner Abhandlung sei besonders die Behauptung hervorgehoben, dafs nicht zwei Asphaltsorten, die von verschiedenen Localitäten stammen, einander gleich seien, sowie auch der Wunsch, dafs die oben erwähnten Namen, die vielfach als wahre chemische Individuen angesprochen werden, aus der Literatur verschwinden mögen.

Bei der täglich wachsenden Bedeutung, die Asphalt sich als Pflastermaterial errungen, mehren sich auch die Patente, welche auf Asphaltsubstitute genommen werden. Hier kann darauf nur hingewiesen werden [1].

---

[1] D. R.-P. 124629.

Theer- und Farbenchemie.

Von

Richard Meyer [1]).

Literatur. Im Jahre 1901 sind drei Lehrbücher der Farbenchemie in neuer Auflage erschienen. R. Nietzki's Chemie der organischen Farbstoffe (Berlin, Jul. Springer) tritt zum vierten Male vor seine Leser. Der Charakter des Werkes ist derselbe geblieben wie in den früheren Auflagen; auch im Umfange ist gegenüber der letzten Auflage keine Aenderung eingetreten. Selbstverständlich nimmt der Autor zu den gegenwärtig discutirten Fragen überall Stellung, weshalb das Werk besonders den reiferen Chemikern hochwillkommen sein wird.

Von G. Schultz' Chemie des Steinkohlentheers (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn) liegt nun der zweite Band, und damit der Schlufs des Werkes in dritter Auflage vor. Die schon bei der Besprechung des ersten Bandes [2]) erwähnte Compression ist hier noch weitgehender erfolgt als bei diesem, nämlich von 1354 auf 407 Textseiten. Dies ist doch wohl etwas zu gründlich. — Von Einzelheiten sei nur darauf aufmerksam gemacht, dafs S. 22 der Pyron-, Azin- und Oxazinring irrthümlich als die Chromophore der betreffenden Farbstoffgruppen angeführt sind, was auch mit dem S. 24 über Farbe und Fluorescenz Gesagten im Widerspruch steht.

Das Lehrbuch der Farbenchemie von G. v. Georgievics ist noch vor Schlufs des Jahres in zweiter Auflage erschienen (Leipzig und Wien, Franz Deuticke), ein Zeichen, dafs es sich schnell die wohlverdiente Beliebtheit errungen hat. Gegenüber der ersten Auflage [3]) ist der Text von 276 auf 436 Seiten gewachsen.

Dem vor zwei Jahren erschienenen vierten Bande von P. Friedlaender's Fortschritten der Theerfarbenfabri-

---

[1]) Die Patente dieses Kapitels sind von Dr. A. Busch bearbeitet. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 9, 368 (1899). — [3]) Ibid. 5, 426 (1895).

kation und verwandter Industriezweige[1]) ist im Berichtsjahre schon der fünfte Band gefolgt (Berlin, Jul. Springer). Er umfafst die vom 1. Juli 1897 bis 1. Januar 1900 aufgelegten bezw. ertheilten deutschen Reichspatente und Patentanmeldungen; so weit als möglich wurden auch die ausländischen Patente berücksichtigt. Wie in den früheren Bänden, so sind den einzelnen Abschnitten sehr lehrreiche zusammenfassende Bemerkungen vorangestellt. Der genau 1000 Seiten starke Band enthält ein alle fünf Bände umfassendes Patentregister, welches mit Nr. 118288 schliefst.

Friedr. Goppelsroeder, welcher sich seit längerer Zeit mit capillaranalytischen Studien beschäftigt, und schon im Jahre 1889 darüber eine gröfsere Abhandlung publicirte[2]), hat jetzt seine Untersuchungen in einem umfangreichen Werke niedergelegt: Capillaranalyse, beruhend auf Capillaritäts- und Absorptionserscheinungen (Basel 1901, E. Birkhäuser). In demselben wird gezeigt, wie aus Lösungen verschiedener Farbstoffe die Bestandtheile durch die verschiedenen Steighöhen theilweise getrennt und neben einander erkannt werden können. Die darauf gegründete Methode gestattet die Untersuchung von Producten der Farbenindustrie, sie kann aber auch bei der Prüfung der Nahrungsmittel und für mancherlei andere Zwecke Verwendung finden. — Dem eigentlichen Texte sind umfangreiche Belege, graphische Tafeln und Abbildungen beigegeben.

Endlich ist hier noch ein wichtiges literarisches Unternehmen zu nennen, welches zwar erst mit dem Jahre 1902 ins Leben getreten ist, sich aber vor Jahresschlufs noch angekündigt hat: eine Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie, herausgegeben von A. Buntrock (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn). Der Herausgeber hat sich die ersten Kräfte des Faches als Mitarbeiter gesichert, die bisher vorliegenden Nummern zeichnen sich durch gediegenen Inhalt und eine vornehme Ausstattung aus; wir werden in unserem nächsten Berichte darauf näher eingehen.

Auf patentrechtlichem Gebiete ist hier zunächst zu erwähnen ein von Schott gehaltener Vortrag über Geschichte und System des deutschen Patentgesetzes mit besonderer Berücksichtigung chemischer Erfindungen[3]) und eine Abhandlung von J. Ephraim: Fragen des gewerblichen Rechtsschutzes in der chemischen Industrie[4]). Die letztere beschäftigt sich unter Anderem auch mit der interessanten Frage der Patentirbarkeit analytischer Verfahren. — Dem im vorigen Jahre zu Frankfurt a. M. abgehaltenen Congresse für gewerb-

[1]) Siehe dieses Jahrb. 1, 396 (1891); 6, 395 (1896); 9, 368 (1899). — [2]) Mitthlg. d. Technol. Gewerbe-Mus. in Wien 1889. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 576. — [4]) Ibid. 1901, S. 897, 918.

lichen Rechtsschutz[1]) ist sehr bald ein zweiter gefolgt, welcher in Köln vom 13. bis 15. Mai getagt hat. Dem von E. Kloeppel darüber erstatteten Berichte[2]) kann hier nur die von dem Congresse angenommene Resolution entlehnt werden, wonach eine Aenderung der Gesetzgebung verlangt wird dahin, „dafs die bisher nur von rechtsgelehrten Richtern abgeurtheilten Sachen (Eingriffsstreite, Abhängigkeitsklagen u. s. w.) ebenso wie schon jetzt die Nichtigkeits- und Zurücknahmeklagen von Gerichten abgeurtheilt werden, die aus Juristen und Technikern als ständigen Richtern zusammengesetzt sind".

Die wirthschaftliche Schwankung des vorigen Jahres hat die Theerfarbenindustrie anscheinend überwunden, wie die Dividenden der grofsen Actiengesellschaften (20 bis 24 Proc.) erkennen lassen[3]).

Der Theer und seine Bestandtheile.

Auf der Pariser Ausstellung hatte die Aktie-Bolaget Johan Ohlssons Tekniska Fabrik in Stockholm einen vom suspendirten Kohlenstoff befreiten Steinkohlentheer ausgestellt, über welchen O. N. Witt berichtet hat[4]). Er schätzt die Menge dieses Kohlenstoffes, dessen Anwesenheit der Theer seine schwarze Farbe verdankt, auf 25 Proc. und mehr und ist der Ansicht, dafs er nicht nur vielfachen Anwendungen des Theers entgegensteht, sondern auch bei der Destillation bedeutende Schwierigkeiten veranlafst. Ueber die zu seiner Abscheidung befolgte Methode konnte der Berichterstatter nur Vermuthungen aussprechen. Der entkohlte Theer bildet eine klare, goldbraune Flüssigkeit; der abgeschiedene Kohlenstoff ist deutlich graphitischer Natur und wird sich vielleicht vortheilhaft zur Herstellung von Bogenlichtkohle, Elektroden, Tiegeln und dergl. verwenden lassen.

Bei der Theerdestillation treten in Folge von Zersetzung der im Theer enthaltenen Schwefelverbindungen schädliche schwefelhaltige Gase auf, Schwefelwasserstoff, Dämpfe von Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff, vielleicht auch Kohlenoxysulfid. Nach J. Craven und W. H. Coleman[5]) sollen dieselben durch Absorption mittelst in Wasser suspendirten Eisenhydroxyds entfernt werden, welches durch zeitweiliges Einblasen von Luft wieder belebt werden kann.

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 10, 401 (1900). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 543. — [3]) Ibid. 1902, S. 365; vgl. auch den Handelsbericht von Gehe u. Co. für April 1902, S. 15 u. 87. — [4]) Chem. Ind. 24, 326. — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 200.

H. Behrens[1]) hat seine mikrochemischen Untersuchungsmethoden für den Nachweis der Theerbestandtheile verwerthet, was bei krystallinischen Verbindungen direct möglich ist. Flüssige Kohlenwasserstoffe werden nitrirt, amidirt, die Producte mit Jod behandelt und als Sulfate gefällt.

Auf eine ausführliche Monographie von Fr. Frank: „Der Handelsverkehr mit Benzolen, ihre Zusammensetzung, Untersuchung und Verwerthung" sei hiermit verwiesen[2]).

Das für die Carburirung des Leuchtgases bestimmte Benzol soll nicht über 0,4 Proc. Schwefel enthalten. Da der Schwefelgehalt der Handelsbenzole durch die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff, Thiophen, Merkaptanen u. s. w. bedingt ist, die üblichen Untersuchungsmethoden aber auf die Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs basirt sind, so schlägt W. Towin[3]) vor, den Schwefelgehalt in den Verbrennungsproducten zu bestimmen, wobei man sich einer ähnlichen Methode bedienen kann wie bei der entsprechenden Untersuchung des Leuchtgases. In einer geeigneten Lampe werden zu diesem Zwecke passende Mischungen von Benzol mit reinem Aethyl- oder Methylalkohol verbrannt, z. B. 10 Vol. Benzol und 90 Vol. Alkohol.

Das im Theer enthaltene Fluoren kann nach R. Weissgerber[4]) mittelst seiner Kaliumverbindung $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CHK$ abgeschieden und von seinen Begleitern getrennt werden. Das Fluorenkalium ist sehr reactionsfähig und kann zu Synthesen verwandt werden.

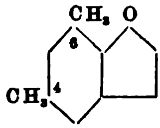
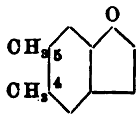
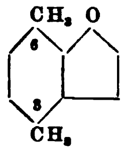
Das unlösliche Cumaronharz[5]), welches durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cumaron entsteht, ist nach einer neueren Untersuchung von G. Kraemer und A. Spilker[6]) schwefelhaltig, seine Formel konnte aber noch nicht festgestellt werden. Das Inden liefert keine entsprechende Verbindung.

J. Boes[7]) stellte Quecksilberverbindungen des Cumarons und Indens dar, welche zur Abscheidung und Bestimmung dieser Körper dienen sollen. — Er berichtete ferner über bimolekulares Cumaron[8]).

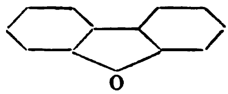
Derselbe[9]) stellte in der zwischen 215 und 225° siedenden Fraction des Steinkohlentheers die Anwesenheit des 4, 6-Dimethylcumarons (I) fest, daneben kleinere Mengen von 4, 5-Dimethylcumaron (II) und vielleicht Spuren von 3, 6-Dimethylcumaron (III):

---

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 19, 386. — [2]) Chem. Ind. 24, 237, 262. — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 440. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1659. — [5]) Siehe dieses Jahrb. 10, 404 (1901). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1887. — [7]) Pharm. Ztg. 46, 915; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 1347. — [8]) Apoth.-Ztg. 17, 14; Chem. Centralbl. 1902, I, S. 355. — [9]) Pharm. Ztg. 46, 878; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 1226; siehe dieses Jahrb. 10, 404 (1900).

I.  II.  III. 

G. Kraemer und R. Weissgerber[1]) führten den Nachweis der bereits früher vermutheten[2]) Anwesenheit des Biphenylenoxyds



im Steinkohlentheer. Zwar gelang es noch nicht, dasselbe rein zu isoliren, dagegen fanden sie bei Ausübung des im D. R.-P. 111 359[3]) beschriebenen Verfahrens zur Herstellung von hochprocentigem Anthracen in der Carbazol-Kalischmelze, und ebenso in der Kalilauge der Fluorenschmelze das o-o-Biphenol, welches durch Kalischmelze in der That aus dem Biphenylenoxyd erhalten werden konnte:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!>\!O + H_2O = \begin{matrix} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . OH \end{matrix}.$$

Umgekehrt geht o-o-Biphenol durch Schmelzen mit Chlorzink glatt in Biphenylenoxyd über.

Nach W. Vaubel[4]) läfst sich das Carbazol durch Titration mit nascirendem Brom in Eisessiglösung quantitativ bestimmen. Es werden auf 1 Mol. Carbazol 2 Mol. Brom verbraucht, trotzdem nur ein Monobromid entsteht.

Zur Bestimmung des m-Kresols empfehlen F. Russig und G. Fortmann[5]) eine aus Frankreich stammende Methode, welche ebenso wie die von Raschig[6]) auf der Darstellung von Trinitro-m-Kresol beruht, während sie die Bromirungsmethode von Ditz und Cedivoda[7]) verwerfen. H. Ditz[8]) vertheidigt dem gegenüber seine Angaben.

Patente. Für die Reinigung von Rohanthracen, speciell für die Trennung desselben vom Carbazol und seinen Homologen schlägt E. Wirth[9]) ein Verfahren vor, welches darauf beruht, dafs man das Rohanthracen in Benzol suspendirt und das Carbazol und seine Homologen durch Einleiten von salpetriger Säure in Nitrosoderivate verwandelt, welch letztere in Benzol löslich sind. Man trennt nun das ungelöste Anthracen von der Benzollösung durch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1662. — [2]) G. Kraemer u. A. Spilker, ibid. 23, 3276 (1890). — [3]) Siehe dieses Jahrb. 10, 403 (1900). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 784. — [5]) Ibid. 1901, S. 157. — [6]) Siehe dieses Jahrb. 10, 405 (1900). — [7]) Ibid. 9, 370 (1899). — [8]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 160. — [9]) D. R.-P. 122 852, 29. Juli 1900.

Filtration oder Abschleudern. Die Benzollösung versetzt man mit Schwefelsäure und erwärmt, wodurch man Stickoxyd wieder gewinnen und von Neuem zur Herstellung von Salpetrigsäuregas benutzen kann, während das Carbazol als grünes, in allen Lösungsmitteln unlösliches Oxydationsproduct von unbekannter Zusammensetzung hinterbleibt.

Zwischenproducte der Theerindustrie.

Ueber die Giftigkeit des Methylsulfates[1]) machte S. Weber nähere Mittheilungen[2]). Neben den bereits erwähnten localen besitzt es noch eine allgemein lähmende Wirkung auf das Centralnervensystem. Nach den Erfahrungen des Verfassers beruht die Giftigkeit nicht auf einer Zersetzung (Verseifung) des Methylsulfates. — Aethylsulfat hat nicht die localen Wirkungen, aber ähnliche Allgemeinwirkungen wie der Dimethylester.

Zur Bestimmung des Formaldehyds sind wieder mehrere neue Methoden vorgeschlagen worden. E. Riegler[3]) verwerthet die Reaction zwischen Hydrazinsulfat und Jodsäure:

$$5\,N_2H_4 . H_2SO_4 + 4\,HJO_3 = 5\,N_2 + 12\,H_2O + 5\,H_2SO_4 + J_4$$

zu einem gasvolumetrischen Verfahren. Da sich Formaldehyd mit Hydrazin zu einem durch Jodsäure nur langsam zersetzbaren Hydrazon verbindet, so läfst sich bei Zersetzung einer Hydrazinsulfatlösung von bekanntem Gehalte mit und ohne Formaldehydzusatz aus der Differenz der in beiden Fällen entwickelten Stickstoffvolumen die Menge des Formaldehyds berechnen.

Nach H. Schiff[4]) kann Formaldehyd in Gegenwart von überschüssigem Salmiak leicht alkalimetrisch bestimmt werden. Dies beruht auf der ziemlich weitgehenden Dissociation der Ammoniaksalze in wässeriger Lösung; das dadurch frei werdende Ammoniak bindet Formaldehyd in dem Verhältnifs $2\,NH_3 : 3\,CH_2O$ zu Hexamethylentetramin, und die überschiefsende Säure kann titrimetrisch bestimmt werden.

L. Vanino[5]) gründet eine gewichtsanalytische Bestimmung auf die Ausscheidung von elementarem Silber aus einer Silbernitratlösung durch den Formaldehyd.

Die schon bekannten Methoden wurden von Z. Peška[6]), A. G. Craig[7]), O. Blank und H. Finkenbeiner[8]), L. Vanino und E. Seitter[9]) kritisch besprochen bezw. verbessert.

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 10, 406 f. (1900). — [2]) Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 47, 113; Chem. Centralbl. 1902, I, S. 364. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 92. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. 319, 76. — [5]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 720. — [6]) Chem.-Ztg. 25, 743. — [7]) Journ. Amer. Chem. Soc. 23, 638. — [8]) Chem.-Ztg. 25, 794. — [9]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 587.

M. Ripper[1]) hat eine allgemeine Methode zur mafsanalytischen Bestimmung der Aldehyde — aliphatischer wie aromatischer — ausgearbeitet, welche auf der Bildung der Bisulfitverbindungen mittelst einer Bisulfitlösung von bekanntem Gehalte beruht. Die überschüssige schweflige Säure wird durch Jod zurücktitrirt.

Nachweis und Bestimmung des Methylalkohols im Formol (Formaldehyd) bewirkte Duyk durch Ueberführen in Jodmethyl und Messung desselben[2]).

Um bei der Darstellung des Acetons durch trockene Destillation des holzessigsauren Kalkes Ueberhitzung zu vermeiden, soll nach C. Bechert[3]) die Operation durch Einleiten überhitzten Wasserdampfes von 500 bis 550° ausgeführt und dadurch eine wesentlich höhere Ausbeute erzielt werden.

Die Nitroverbindungen der Benzol- und Naphtalinreihe gehen, wie P. Friedlaender[4]) gefunden hat, beim Erhitzen für sich, oder mit concentrirter Schwefelsäure, die hierbei nur als Verdünnungsmittel wirkt, zunächst in Nitrosooxyverbindungen über[5]), welche beim weiteren Erhitzen, oder bei der Einwirkung von Natronlauge Ammoniak abspalten. So giebt Martiusgelb glatt Phtalsäure und Ammoniak; Pikrinsäure zerfällt durch concentrirte Schwefelsäure vollständig in Ammoniak, Kohlensäure und Kohlenoxyd. Demnach ist die Kjeldahl'sche Methode der Stickstoffbestimmung auch auf Nitrokörper anwendbar.

Die bekannte Methode von Limpricht zur volumetrischen Bestimmung der Nitrogruppe mittelst saurer Zinnchlorürlösung ist von P. Altmann[6]) weiter ausgearbeitet und einzelnen Fällen angepafst worden.

K. Elbs und F. Silbermann[7]) erhielten bei der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitrokörper 66 bis 75 Proc. der theoretischen Ausbeute an primärem Amin, indem sie entweder Zinkkathoden anwandten, oder dem Bade Zinksalze zusetzten. Vergleiche C. F. Böhringer und Söhne, D. R.-P. 116942, 117007[8]); ferner A. Chilesotti[9]) und Kapitel Organische Chemie.

Eine sehr glatte Reduction der aromatischen Nitrokörper zu primären Aminen erzielt man nach P. Sabatier und J. B. Senderens[10]), wenn man Dämpfe derselben mit Wasserstoff gemischt über erhitztes, fein zertheiltes Kupfer leitet. Letzteres bleibt dabei unverändert und wirkt also katalytisch. — Statt Kupfer

---

[1]) Monatsh. f. Chem. 21, 1079. — [2]) Ann. Chim. anal. appl. 6, 467; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 1370. — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 515. — [4]) Ibid. 1901, S. 518. — [5]) Siehe dieses Jahrb. 5, 419 (1895); 9, 384 (1899). — [6]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 63, 370. — [7]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 589. — [8]) Siehe dieses Jahrb. 10, 410 (1900). — [9]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 768. — [10]) Compt. rend. 133, 321.

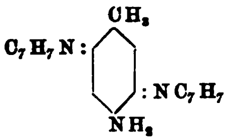
kann auch Nickel verwandt werden, wobei aber die Reduction leicht bis zur Bildung von Benzol oder gar Methan gehen kann. — Reducirtes Kobalt, Eisen oder fein zertheiltes Platin wirken ähnlich. — Vergleiche Kapitel Organische Chemie.

C. Graebe[1]) und G. F. Jaubert[2]) haben gleichzeitig und unabhängig die interessante Entdeckung gemacht, dafs sich Benzolkohlenwasserstoffe direct in primäre Amine überführen lassen durch Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Aluminiumchlorid, oder auch einem anderen Condensationsmittel:

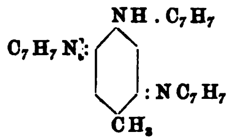
$$C_6H_6 + NH_2.OH = H_2O + C_6H_5.NH_2.$$

Die Ausbeuten sind sehr gering: auf 50 g Kohlenwasserstoff 0,5 bis 3,5 g Base. Die Gegenwart von Methylgruppen im Benzol begünstigt den Eintritt des Amids, wobei aber auch die Stellung der ersteren von wesentlichem Einflusse ist.

E. Börnstein[3]) hat die Ergebnisse seiner Untersuchungen über die Oxydation des Anilins[4]) ausführlicher mitgetheilt; er hat dieselben auch auf p-Toluidin ausgedehnt[5]). In letzterem Falle erhielt er die sogenannte Barsilowsky'sche Base und eine schon früher von W. H. Perkin erhaltene Verbindung:



Amidoditolyl-p-Toluchinondiimid
(Barsilowsky'sche Base)



p-Tolylamidoditolyl-p-Toluchinondiimid
(Perkin's Base).

H. Wichelhaus[6]) mahnt zur Vorsicht beim Arbeiten mit trockener Diazobenzolsulfosäure, da dieses im Allgemeinen für harmlos geltende Präparat unter Umständen Veranlassung zu heftigen Explosionen geben kann.

Die Gattermann'sche Methode zur Darstellung aromatischer Aldehyde[7]) durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure auf die Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür versagt beim Benzol; A. Reformatski[8]) hat nun gefunden, dafs es gelingt, dasselbe in Benzaldehyd überzuführen, wenn man in dem Verfahren Gattermann's das Aluminiumchlorid durch Aluminiumbromid ersetzt.

Nach Mittheilung von Fr. v. Gebhardt[9]) wird o-Nitro-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1778. — [2]) Compt. rend. 132, 841. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1268. — [4]) Siehe dieses Jahrb. 8, 417 (1898), Anmerkung. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1274. — [6]) Ibid. 34, 11. — [7]) Siehe dieses Jahrb. 7, 402 (1897). — [8]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 33, 154; Chem. Centralbl. 1901, I, S. 1226. — [9]) Münch. med. Wochenschr. 1901, Nr. 1; Chem. Centralbl. 1901, I, S. 541.

phenylpropiolsäure mit Natriumcarbonat in Form von Tabletten als Reagens auf Harnzucker in den Handel gebracht.

G. Oddo und E. Mameli[1]) studirten die Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf Phenole in Lösungsmitteln bei deren Siedepunkt, wie Toluol, Aether, Amylalkohol. Die Bildung von Oxysäuren erfolgt bei den verschiedenen Phenolen in sehr verschiedenem Grade: Phenol reagirt gar nicht, die beiden Naphtole liefern dagegen Naphtolcarbonsäure in fast theoretischer Ausbeute, Im Allgemeinen bilden sich diejenigen Carbonsäuren am leichtesten, welche am leichtesten unter Abspaltung von Kohlensäure zerfallen.

C. Graebe und S. Roatoszew[2]) haben die im vorigen Jahre[3]) als Bestandtheil der technischen Dichlorphtalsäure aufgefundene Trichlorphtalsäure näher untersucht und gezeigt, dafs ihr die Formel $C_6HCl_3^{3,4,6}.(COOH)_2^{1,2}$ zukommt.

Die elektrolytische Darstellung des Benzidins ist von W. Löb eingehend studirt worden[4]). Als Kathode diente elektrolytisch abgeschiedenes Zinn. Die besten Ergebnisse wurden erzielt bei Temperaturen über 60° und bei einer Concentration der Salzsäure von 25,75 Proc., und des Zinnchlorürs von 1 bis 1,5 Proc. $SnCl_2$. So konnten 72 bis 74 Proc. der theoretischen Ausbeute erzielt werden.

Wie J. Thiele und R. Escales[5]) gefunden haben, sind die Wasserstoffatome der Methylgruppe im 2,4-Dinitrotoluol so leicht beweglich, dafs schon ein so schwaches Condensationsmittel wie Piperidin Umsetzung herbeiführt; mit Benzaldehyd entsteht so 2,4-Dinitrostilben:

$$C_6H_5.CHO + CH_3^1.C_6H_3(NO_2)_2^{2,4} = C_6H_5.CH:CH.C_6H_3(NO_2)_2 + H_2O$$

und so fort.

Patente. Bei der Reduction aromatischer Nitrokörper auf elektrolytischem Wege sind neue Fortschritte zu verzeichnen. Die Schwierigkeit lag bisher bei der Ausführung elektrolytischer Reductionen darin, dafs man das Diaphragma nicht entbehren zu können glaubte und die Wahl eines geeigneten, auch für Grofsbetrieb passenden Diaphragmas sehr schwer war. Thondiaphragmen waren zu zerbrechlich und standen in den stark alkalischen Flüssigkeiten nur kurze Zeit. Den Höchster Farbwerken[6]) ist es nun gelungen, das Diaphragma bei der elektrolytischen Reduction aromatischer Nitrokörper in wässeriger alkalischer Suspension zu umgehen. Zu dem Zwecke wird eine Kathode (etwa von Nickel) mit grofser Oberfläche, also relativ geringer Stromdichte, und eine kleine

[1]) Atti R. accad. dei Lincei Roma [5] 10, II, 240; Chem. Centralbl. 1902, I, S. 315. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2107. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 10, 423 (1900). — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 598. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2842. — [6]) D. R.-P. 127 727, 22. Juni 1900.

Eisenanode von relativ hoher Stromdichte verwendet. Die Reduction wird bei erhöhter Temperatur (etwa 80° C.) ausgeführt, indem man für Condensation und Rückleitung der entweichenden Dämpfe des Nitrokörpers Sorge trägt. Bei rechtzeitiger Stromunterbrechung sollen auch erhebliche Mengen von Azoxykörpern zu erhalten sein.

Ein Verfahren zur Reduction aromatischer Nitrokörper in saurer Lösung zu Aminen ist der Firma C. F. Boehringer und Söhne, Waldhof bei Mannheim, patentirt[1]) und besteht darin, dafs an Stelle der bisher zu diesem Zwecke verwendeten, in Säuren leicht löslichen und glatt Wasserstoff entwickelnden Metalle, wie Eisen, Zinn, Zink, hier Kupfer verwendet werden soll. Diese Verwendung soll von Werth sein, da es leicht gelingt, das bei der Reduction in Lösung gegangene Kupfer durch Elektrolyse der Reductionsendlaugen als metallisches Kupfer wieder zu gewinnen.

Eine interessante Reaction bildet den Gegenstand zweier Patente der Bad. Anilin- und Sodafabr. in Ludwigshafen a. Rh.[2]). Bei Einwirkung von Bisulfiten auf aromatische Hydroxylverbindungen, insbesondere der Naphtalinreihe entstehen esterartige Verbindungen derselben mit der schwefligen Säure, wahrscheinlich im folgenden Sinne:

$$R.OH + MeH.SO_3 = R.O.SO_2Me + H_2O.$$

Die Oxyverbindungen reagiren im Allgemeinen um so leichter, je leichter dieselben löslich sind. Von den Benzolderivaten haben sich bisher die m-Dioxyverbindungen, besonders Resorcin, sehr reactionsfähig erwiesen, von den α-Naphtolderivaten reagiren die mit freier Ortho- oder Metastellung, von den β-Naphtolderivaten die mit freier Metastellung besonders glatt, während Sulfogruppen in diesen Stellungen im Allgemeinen hindernd wirken.

Durch Erhitzen mit Ammoniak gehen die Schwefligsäureester der Hydroxylverbindungen unter Austausch der esterificirten Hydroxylgruppen gegen den Amidorest in die entsprechenden Amine über; sie stellen somit technisch werthvolle Zwischenproducte dar, indem sie über die esterificirte OH-Gruppe einen Austausch von OH gegen NH_2 gestatten. Aber auch umgekehrt bilden die Amidokörper mit Bisulfit Schwefligsäureester, welche mit Alkali wieder Oxykörper liefern. Diese Beziehungen werden durch folgende schematische Darstellung veranschaulicht:

$$\text{Oxykörper} \underset{+\ \text{Alkali}}{\overset{+\ \text{Bisulfit}}{\rightleftarrows}} \text{Schwefligsäureester} \underset{+\ \text{Ammoniak.}}{\overset{+\ \text{Bisulfit}}{\leftrightarrows}} \text{Amidokörper}$$

Eine neue Darstellungsweise von o-o-Dinitrodiphenylderivaten gab F. Ullmann, Genf[3]), an. Während die Lösungen von Diazo-

[1]) D. R.-P. 127815 vom 8. Februar 1901. — [2]) D. R.-P. 115335 vom 21. November 1899; D. R.-P. 126136 vom 13. December 1899. — [3]) D. R.-P. 126961 vom 22. Januar 1901.

niumsalzen im Allgemeinen bei Einwirkung von Cuprohaloiden die correspondirenden Halogenverbindungen liefern, sollen sich aus o-Nitrodiazoniumverbindungen des Anilins und seiner Homologen bei Gegenwart von Cuprochlorid in der Kälte der Hauptsache nach o-o-Dinitrodiphenylderivate bilden. So entstehen nach der Patentschrift aus o-Nitranilin o-o-Dinitrodiphenyl:

$$2 \text{ Mol. } C_6H_4\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NO_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_4.NO_2 \\ | \\ C_6H_4.NO_2 \end{matrix},$$

aus m-Nitro-p-Toluidin 2,2'-Dinitro-4,4'-ditolyl, aus p-Chlor-o-nitranilin 2,2'-Dinitro-4,4'-dichlordiphenyl, aus nitranilinsulfosaurem Ammon ($NH_2:NO_2:HSO_3 = 1:2:4$) die 2,2'-Dinitro-4,4'-diphenyldisulfosäure.

Tertiäre Basen der Benzidinreihe kann man durch Oxydation der entsprechenden einkernigen Amine mittelst erhitzter Schwefelsäure oder auch mittelst Bleisuperoxyds und verdünnter Säuren [1]) erhalten, z. B.:

$$2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 + O = \begin{matrix} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ | \\ C_6H_4.N(CH_3)_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Die wenig befriedigende Ausbeute dieser Reaction kann nach E. Rosenthal [2]) zu quantitativer Umsetzung gebracht werden, wenn die Zersetzung der Schwefelsäure durch Zusatz geringer Mengen reactionsfähiger Substanzen angeregt wird. Als solche werden genannt: Nitrokörper, Aldehyde, Traubenzucker, Diphenylamin, Terpentinöl, Quecksilber u. a. m.

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein wurde ein Verfahren zur Darstellung von Condensationsproducten des Peri-(1,8)-naphtylendiamins und seiner Derivate mit Aceton patentirt [3]). Der Körper aus 1,8-Naphtylendiamin-4-sulfosäure hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{14}N_2SO_3$, wonach ihm eine der beiden Constitutionsformeln

$$C_{10}H_5.SO_3H{<}{\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}}{>}C{<}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}} \quad \text{oder} \quad C_{10}H_5.SO_3H.NH_2.N:C{<}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}}$$

zugeschrieben werden könnte. — Die in schwach saurer Lösung gebildeten Verbindungen sind gegen Säuren beständig, und liefern Azofarbstoffe, welche die aus den Ausgangsmaterialien direct erzeugten an Echtheit übertreffen.

Die Firma Kalle und Co., Biebrich a. Rh., bringt ein interessantes Verfahren zur Darstellung primärer Amidobenzhydrole [4]),

---

[1]) Michler und Pattinson, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2161; Lauth, Bull. soc. chim. Paris [3] 5, 59; vergl. auch die Darstellung von Benzidinazofarbstoffen Jahrb. 5, 432 (1895). — [2]) D. R.-P. 127179, 127180 vom 2. Februar 1900. — [3]) D. R.-P. 122475 vom 23. August 1900. — [4]) D. R.-P. 119461 vom 25. Juli 1899.

welches darauf beruht, dafs man den Aldehyd in Gegenwart von Alkohol auf die Salze primärer Amine und zwar 1 Mol. Aldehyd auf 1 Mol. Amin einwirken läfst, wobei die Anhydroverbindung des entsprechenden Amidobenzhydrols erhalten wird. Die Gegenwart von Alkohol als Lösungsmittel ist wesentlich; auch darf, wenn man in der Wärme operirt, ein Ueberschufs des angewandten Amins nicht vorhanden sein, da sonst Triphenylmethancondensation erfolgt. So entsteht aus p-Nitrobenzaldehyd und Anilin, entweder salzsaurem Salz oder zum Theil salzsauer gemachter Base, bei Gegenwart von Alkohol die Anhydroverbindung des Nitroamidobenzhydrols. Der Vorgang vollzieht sich offenbar im Sinne nachfolgender Gleichungen:

$$NO_2.C_6H_4.COH + C_6H_5NH_2 = NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_5 + H_2O$$
$$NO_2.C_6H_4.CH:N.C_6H_5 + H_2O = NO_2.C_6H_4.CH.OH.C_6H_4.NH_2$$
$$NO_2.C_6H_4.CH.OH.C_6H_4.NH_2 - H_2O = NO_2.C_6H_4.\underbrace{CH.C_6H_4.NH}$$

An Stelle des Gemisches von Aldehyd und Amin kann auch das diesen Componenten entsprechende Benzylidenderivat verwendet werden, auf welches man dann Alkohol und Mineralsäure einwirken läfst.

Ein sehr interessantes Verfahren zur Oxydation von Methylgruppen aromatischer Kohlenwasserstoffe ist der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. patentirt worden [1]). Erwärmt man Toluol mit Nickeloxyd auf dem Wasserbade, so erhält man Benzaldehyd neben Benzoësäure. Die Bildung von Carbonsäure wird durch Zusatz eines Nickelsalzes, wie Nickelchlorür, vermindert. So wird z. B. o-Nitrotoluol mit Nickeloxyd und Nickelchlorür unter Zulauf von Hypochloritlösung (zur Regeneration des Nickeloxyds) mit Wasserdampf behandelt. Im Destillate trennt man o-Nitrobenzaldehyd von unangegriffenem o-Nitrotoluol durch Bisulfit.

Ein Verfahren zur Darstellung von Benzaldehyd aus Benzol ist Gegenstand eines Patentes von Küchler und Buff, Krefeld [2]). Während durch Einwirkung von Kohlenoxyd und Salzsäure auf Benzol bei Gegenwart von Kupferchlorür [3]) und Aluminiumchlorid Benzaldehyd nicht erhalten werden konnte, soll derselbe glatt entstehen, wenn man an Stelle von Aluminiumchlorid Aluminiumbromid oder -jodid verwendet.

Die Levinstein Limited, Crumpsall Vale Chemical Works in Manchester [4]) stellen p-Amido-o-sulfobenzaldehyd durch Oxydation von p-Diamidostilbendisulfosäure mit Permanganat in neutraler Lösung dar:

---

[1]) D. R.-P. 127 388 vom 25. August 1900. — [2]) D. R.-P. 126 421 vom 14. December 1899. — [3]) L. Gattermann, Jahrb. 7 (1897), 402. — [4]) D. R.-P. 119 878 vom 9. Februar 1899; siehe dieses Jahrb. 10, 419 (1900).

$$\begin{array}{l} CH.C_6H_3.SO_3H.NH_2 \\ \| \\ CH.C_6H_3.SO_3H.NH_2 \end{array} \longrightarrow 2\,CHO.C_6H_3.SO_3H.NH_2.$$

Trotz der Anwesenheit der ungeschützten primären Amidogruppen soll die Reaction glatt verlaufen.

Mehrere Patente haben die Darstellung von Zwischenproducten der Indigosynthese zum Gegenstande.

Die chemische Fabrik vormals Goldenberg Geromont und Co., Winkel a. Rh., will Anthranilsäure[1]) aus o-Acettoluid herstellen, indem sie letzteres in einer gesättigten Lösung von Chlorkalium, welches die Verseifbarkeit des o-Acettoluids verringern und die Abscheidung der gebildeten Acetanthranilsäure erhöhen soll, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu Acetanthranilsäure oxydirt und die letztere auf bekannte Weise verseift:

$$C_6H_4<^{CH_3}_{NH.C_2H_3O} \longrightarrow C_6H_4<^{COOH}_{NH.C_2H_3O} \longrightarrow C_6H_4<^{COOH}_{NH_2}.$$

Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen am Rhein[2]) hat ihr Verfahren zur Darstellung von Phenylglycin-o-carbonsäure, $C_6H_4<^{COOH}_{NH.CH_2.COOH}$ dahin vervollkommnet, dafs sie diese Säure in Form ihrer sauren Salze darstellt, indem sie auf die neutralen Alkali- oder Erdalkalisalze der Anthranilsäure Chloressigsäure in wässeriger Lösung zweckmäfsig bei Temperaturen unter 100° einwirken läfst, wodurch die Nebenreactionen der bisher bekannten Verfahren vermieden werden sollen.

Das Farbwerk Mühlheim, vormals A. Leonhardt und Co. in Mühlheim a. M.[3]), stellt die ω-Cyanmethylanthranilsäure, das Nitril der Phenylglycin-o-carbonsäure aus Anthranilsäure unter Anwendung der von v. Miller und Plöchl[4]) für aromatische Amine angegebenen Reaction her, indem sie auf Anthranilsäure bei Gegenwart von Wasser und Salzsäure concentrirte Blausäure und Formaldehyd oder Anthranilsäure, Blausäure und Formaldehyd unter Anwendung organischer Lösungsmittel, z. B. Essigsäure, Alkohol u. s. w., auf einander einwirken läfst:

$$C_6H_4<^{COOH}_{NH_2} + CH_2O + CNH = [C_6H_4<^{COOH}_{NH.CH_2.CN} + H_2O.$$

Das Nitril geht durch Verseifung in die Phenylglycin-o-carbonsäure über, wobei man als Zwischenproducte auch das Amid (I) oder das Thioamid (II) isoliren kann:

---

[1]) D. R.-P. 119462 vom 10. September 1899. — [2]) D. R.-P. 127178 vom 25. November 1900. — [3]) D. R.-P. 117924, 120105 vom 5. December 1899; 120138 vom 19. December 1899. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2020 (1892).

$$\text{I. } C_6H_4{<}^{COOH}_{NH.CH_2.CO.NH_2} \qquad \text{II. } C_6H_4{<}^{COOH}_{NH.CH_2.CS.NH_2}.$$

Behandelt man das Nitril statt mit nur verseifenden, mit gleichzeitig esterificirenden Mitteln, z. B. Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure, so gelangt man glatt zu den neutralen Estern der Phenylglycin-o-carbonsäure.

Bemerkenswerth ist auch eine Darstellungsweise der Phenylglycin-o-carbonsäure, welche von den Farbwerken Höchst [1]) aufgefunden wurde. Nach diesem Verfahren dampft man molekulare Mengen o-chlorbenzoësaures Natron (oder o-brombenzoësaures Na) und amidoessigsaures Natron in wässriger Lösung zur Trockne und erhitzt das Salzgemenge auf 220° C. Das Reactionsproduct wird nach dem Erkalten in Wasser gelöst und mit Salzsäure aus der Lösung die Phenylglycin-o-carbonsäure abgeschieden. Die Umsetzung erfolgt im Sinne der Gleichung

$$C_6H_4{<}^{COOH}_{Cl} + H_2N.CH_2.COOH = C_6H_4{<}^{COOH}_{NH.CH_2.COOH} + HCl.$$

D. Vorländer und R. v. Schilling [2]) stellen Phenylglycin-o-carbonsäure her, indem sie o-Tolylglycin am Stickstoff nitrosiren, das entstandene Nitroso-o-Tolylglycin oxydiren, wobei das Nitrosyl die stickstoffhaltige Seitenkette schützt und aus der so erhaltenen Nitrosophenylglycin-o-carbonsäure das Nitrosyl durch Reductionsmittel oder alkoholische Salzsäure abspalten:

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{NH.CH_2.COOH} \rightarrow C_6H_4{<}^{CH_3}_{N(NO).CH_2.COOH}$$
$$\rightarrow C_6H_4{<}^{COOH}_{N(NO)CH_2.COOH} \rightarrow C_6H_4{<}^{COOH}_{NH.CH_2.COOH}.$$

Ein Verfahren zur Herstellung der Isatosäure, $C_6H_4{<}^{CO.O}_{NH-CO}$ (CO.O und NH–CO durch einen senkrechten Strich verbunden) ist den Farbwerken Höchst patentirt worden [3]). Durch Einwirkung von Hypochloriten auf Phtalimid in Gegenwart von überschüssigem Alkali erhält man Anthranilsäure, $C_6H_4{<}^{COOH}_{NH_2}$. Die Isatosäure entsteht nun, wenn man Phtalimid bei Vermeidung von überschüssigem Alkali in wässriger Lösung bezw. Suspension mit unterchlorigsauren Salzen behandelt.

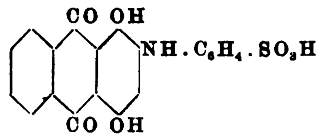
---

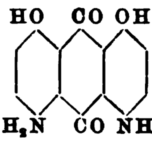
[1]) D. R.-P. 125 456 vom 11. December 1900. — [2]) D. R.-P. 121 287 vom 21. Juli 1900. — [3]) D. R.-P. 127 138 vom 21. März 1901.

Die Farbstoffe.

Allgemeines.

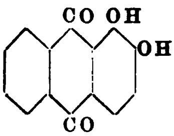
Ueber die von C. Liebermann und St. v. Kostanecki zunächst für Oxyanthrochinonfarbstoffe aufgestellte Regel, nach welcher die Eigenschaft der Beizenfärbung an die Anwesenheit zweier orthoständiger Hydroxylgruppen geknüpft ist[1]), wurde zwischen A. Buntrock[2]) und C. Liebermann[3]) eine Controverse geführt, welche zum Theil auf Mifsverständnissen beruhte. Immerhin scheint es, dafs die Regel nicht ohne Ausnahme ist, wofür hier nur nach Buntrock die folgenden Beispiele angeführt seien: Der Farbstoff I

I. 

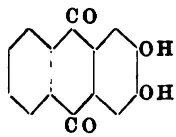
II. 

färbt ungebeizte Wolle roth, chromirte intensiv violett; ebenso färbt p-Diamidochrysazin (II) ungebeizte Wolle röthlich blau, chromirte grünblau[4]).

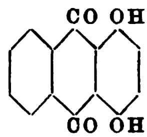
Auch E. Noelting[5]) wies auf einige Abweichungen von der Liebermann-Kostanecki'schen Regel hin. So sind Hystazarin und Chinizarin Beizfarbstoffe, freilich viel schwächer als Alizarin:



Alizarin

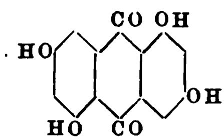


Hystazarin

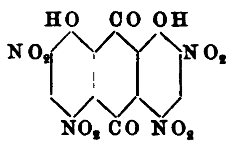


Chinizarin

Auf Beizen ziehen ferner:



Anthrachryson



Tetranitrochysazin

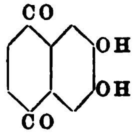
Da das Chrysazin selbst kein Beizfarbstoff ist, so bewirkt also die Anwesenheit der Nitrogruppen diese Veränderung des tincto-

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 1, 404 ff. (1891); 2, 431 (1892). — [2]) Rev. gén. mat. color. 1901, S. 99; Chem. Centralbl. 2, 481 (1901); Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2344. — [3]) Ibid. 34, 1562. — [4]) Vergl. auch Dinitrochrysazin, Jahrb. 8, 473 f. (1898). — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1021.

riellen Verhaltens. Auch bei den Azofarbstoffen erhöht die Nitrogruppe die beizenziehende Kraft.

Das dem Hystazarin entsprechende 6,7-Dioxynaphtochinon:



ist nach einer Mittheilung von P. Friedländer[1]) kein Beizfarbstoff.

In Anknüpfung an eine Untersuchung über Eupittonderivate, welche in dem Abschnitt „Triphenylmethanfarbstoffe“ zu besprechen ist, macht C. Liebermann[2]) darauf aufmerksam, dafs die Einführung von Hydroxylgruppen in das Molekül rother Farbstoffe deren Farbenton in Blau umwandelt. So ist das Hexaoxyrosanilin ein blauer Farbstoff. „In der Färberei der Oxyanthrachinone gehen die Farbtöne der Thonerdebeize vom Roth der Alizarine (Dioxyanthrachinon) und Purpurine (Trioxyanthrachinon) durch Bordeaux des Chinalizarins (Tetraoxyanthrachinon) zum Blau der Cyanine (Penta- und Hexaoxyanthrachinone).“ — Dabei spielt aber auch die Stellung der Hydroxyle eine Rolle, denn das dem Purpurin isomere Anthragallol und ebenso das Rufigallol (Hexaoxyanthrachinon) färben die Beizen braun.

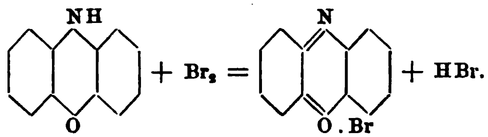
Die Erörterungen über den vierwerthigen Sauerstoff und seine basischen Eigenschaften[3]) sind durch eine Untersuchung von A. Baeyer und V. Villiger[4]) in ein neues Stadium getreten. Sie weisen zunächst darauf hin, dafs Additionsproducte von Salzsäure oder Schwefelsäure beim Fluoresceïn, Orcinphtaleïn und Aurin längst bekannt sind, und dafs A. G. Perkin eine ganze Reihe von Säureverbindungen gelber Farbstoffe, besonders der Quercetingruppe dargestellt hat[5]). Ferner aber konnten sie zeigen, dafs die Erscheinung eine weit verbreitete ist. Es wurde der Beweis geliefert, „dafs die schwächsten Aminbasen sich in Bezug auf Salzbildung in nichts von den Sauerstoffverbindungen unterscheiden, und dafs man daher berechtigt ist, letztere als schwache Basen zu bezeichnen“. — Da die Einzelergebnisse dieser wichtigen Arbeit nicht in den Rahmen dieses Berichtes fallen, so mufs hier dieser kurze Hinweis genügen[6]).

F. Kehrmann[7]) führt zur Unterstützung der von ihm hinsichtlich der Oxazine vertretenen Ansichten die Beobachtung an,

---

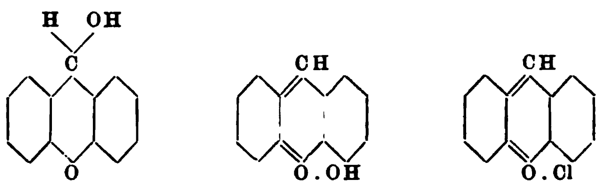
[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 1165. — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1040. — [3]) Vergl. J. N. Collie u. Th. Tickle, Jahrb. **9**, 136 (1899); F. Kehrmann, ibid. **9**, 409 ff. (1899); J. T. Hewitt, ibid. **10**, 437 f. (1900). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2679, 3612. — [5]) Siehe dieses Jahrb. **6**, 481 (1896). — [6]) Vergl. aber Kap. Organische Chemie. — [7]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 1025.

dafs das ungefärbte Phenoxazin durch geeignete Behandlung mit sauren Oxydationsmitteln in ein gefärbtes Phenazoxoniumsalz übergeht, z. B.:



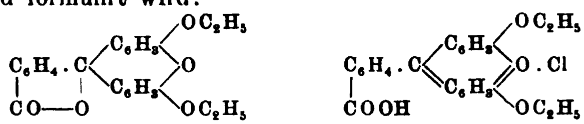
Ueber die entsprechende Reaction des Thiodiphenyls vergl. den Abschnitt „Chinonimidfarbstoffe“.

Gleichzeitig wurde die Frage auch von A. Werner[1]) aufgenommen. Er zeigte zunächst, dafs das Xanthydrol[2]) sich in Mineralsäuren mit gelber Farbe löst, sich also als ψ-Xanthoxoniumbase verhält, wie aus den folgenden Formeln ersichtlich:



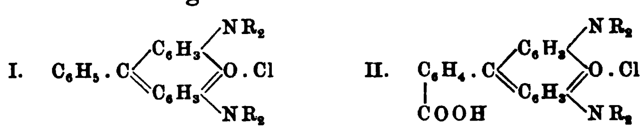
ψ-Xanthoxoniumbase Xanthoxoniumbase Xanthoxoniumchlorid

Die Salze konnten in der That als Eisen-, Platin- oder Quecksilberchlorid-Doppelsalze isolirt werden; sie sind aber sehr leicht hydrolysirbar. — Es wurde eine Anzahl analoger Verbindungen dargestellt[3]) und dann auf das Hydrochlorid des farblosen Fluoresceïndiäthyläthers[4]) verwiesen, welches gelb gefärbt ist, und entsprechend formulirt wird:



farblos gelb

Auch die Pyronin- (I) und Rhodamin-(II)Farbstoffe werden als Oxoniumsalze aufgefafst:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3300. — [2]) R. Meyer u. E. Saul, Jahrb. 3, 495 (1893). — [3]) Vergl. A. G. Perkin, ibid. 6, 481 (1896). — [4]) R. Nietzki u. P. Schröter, ibid. 5, 461 (1895).

Im Anschlusse an diese Ausführungen hat C. Bülow[1]) auch eine Anzahl salzartiger Verbindungen der von ihm dargestellten Benzopyranolderivate (s. w. u.) als Oxoniumbasen aufgefafst[2]).

E. Nölting und H. Blum[3]) stellten einige Amidoderivate des Benzaldiketohydrindens (Benzalindandion[4]) dar, welche sich als schwach basische Farbstoffe erwiesen. Das p-Amidobenzalindandion:

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH.C_6H_4.NH_2$$

färbt tannirte Baumwolle, Wolle und Seide lebhaft goldgelb; sein Diamidoderivat roth.

Als einen Beitrag zur Kenntnifs des chromophoren Charakters der Aethylenbindung betrachten H. Rupe und D. Wasserzug[5]) einige von ihnen dargestellte Condensationsproducte des m-Nitroacetophenons. Erwähnt sei hier die mittelst Protokatechualdehyd dargestellte Verbindung:

$$NO_2.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_3(OH)_2,$$

welche in Folge der orthoständigen Hydroxylgruppen ein kräftiger Beizenfarbstoff ist. — Das im Verlaufe der Untersuchung erhaltene Diamin:

$$H_2N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.NH_2$$

giebt eine Tetrazoverbindung, welche sich zu kräftigen substantiven Baumwollfarbstoffen kuppeln läfst.

Auch in einigen gefärbten, von A. Weinschenk[6]) mittelst Barbitursäure dargestellten Verbindungen mufs die Aethylengruppe als Chromophor angenommen werden. Aus Barbitursäure und Benzaldehyd entsteht ein farbloses Condensationsproduct:

$$CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>C:CH.C_6H_5.$$

Desgleichen geben Salicylaldehyd, o-Nitro- und o-Amidobenzaldehyd farblose Verbindungen; aromatische Aldehyde, welche in p-Stellung zur Aldehydgruppe eine salzbildende Gruppe enthalten, liefern dagegen gelbe bis gelbrothe Condensationsproducte, z. B.:

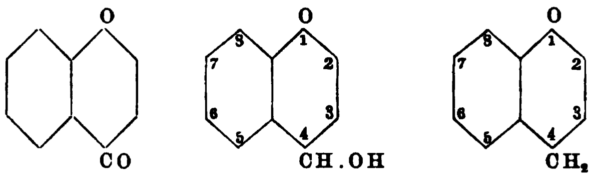
$$CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>C:CH.C_6H_4.OH \qquad CO<^{NH.CO}_{NH.CO}>C:CH.C_6H_4.N(CH_3)_2.$$

C. Bülow[7]) hat eine neue Klasse von gelben Farbstoffen dargestellt, welche den Flavonderivaten verwandt sind, und deren

---

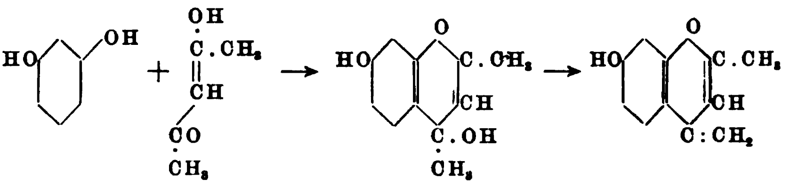
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3916. — [2]) Vergl. ferner J. T. Hewitt, ibid. 34, 3819; R. Fosse, Compt. rend. Acad. sc. 133, 1218. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2467. — [4]) Siehe dieses Jahrb. 7, 457 (1897). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3527. — [6]) Ibid. 34, 1685. — [7]) C. Bülow u. H. Wagner, ibid. 34, 1189, 1782; C. Bülow u. W. v. Sicherer, ibid. 34, 2368, 3889, 3916.

Muttersubstanz er als **1,4-Benzopyranol** oder **1,4-Chromanol** bezeichnet. Der letztere Name schliefst sich an das von **St. v. Kostanecki** eingeführte „Chromon“[1]) an, als dessen Reductionsproduct das Chromanol erscheint; noch weiter reducirt geht es in das **1,4-Benzopyran** oder **1,4-Chroman** über:

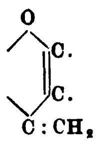
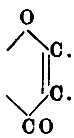


Chromon — 1,4-Chromanol [1,4-Benzopyranol] — 1,4-Chroman [1,4-Benzopyran]

Chromolderivate entstehen durch Condensation von 1,3-Diketonen oder 1,3-Aldehydketonen mit Phenolen, besonders solchen, welche 2 OH-Gruppen in m-Stellung enthalten. Die Diketone und Ketoaldehyde verhalten sich dabei wie Keto-Enole. So reagiren Resorcin und Acetylaceton in folgendem Sinne:



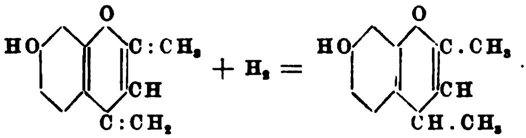
Die so erhaltenen „Anhydro-[1,4-Benzopyranol]-derivate“ verhalten sich gegen starke Säuren als schwache Basen, was auch hier auf Addition an das vierwerthig fungirende Sauerstoffatom des Pyronringes zurückgeführt wird. Die Hydrochlorate zeigen gegenüber thierischer Faser ausgesprochenen Farbstoffcharakter; durch Natriumacetat werden daraus die freien, gleichfalls gelben Farbbasen abgeschieden. Der Chromophor dieser Verbindungen ist die Gruppe I:

I.  II. 

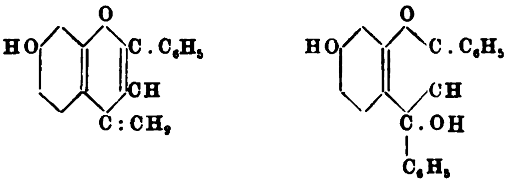
welche sich von dem Chromophor der Flavone (II) nur dadurch unterscheidet, dafs in I an Stelle des Sauerstoffs der zweiwerthige Methylenrest steht.

[1]) Siehe dieses Jahrb. 10, 482 (1900).

Durch Hydrirung gehen die Farbstoffe in Leukobasen über, wobei Sprengung der Aethylenbindung angenommen wird:



Bemerkenswerth ist noch, dafs die Lösung des oben formulirten Resorcinderivates in concentrirter Schwefelsäure intensiv grün fluorescirt, während die entsprechenden Verbindungen des Phloroglucins und Pyrogallols diese Erscheinung nicht oder ganz undeutlich erkennen lassen, was im Ganzen zu den früheren Erfahrungen stimmt. In der sehr umfangreichen Arbeit wurden zahlreiche Vertreter der neuen Gruppe und Derivate derselben beschrieben; auch solche, welche noch einen oder mehrere Benzolreste enthalten, z. B.:

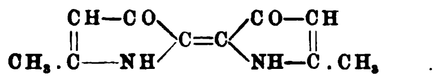


Doch mufs wegen der Einzelheiten auf das Original verwiesen werden.

P. Friedländer[1]) stellte einen aliphatischen Indigo dar, indem er zunächst Acetessigester mit Glycocollester condensirte:

$$\begin{matrix} CH_3.C.OH \\ \| \\ CH.COOC_2H_5 \end{matrix} + NH_2.CH_2.COOC_2H_5 = H_2O + \begin{matrix} CH_3.C.NH.CH_2.COOC_2H_5 \\ \| \\ CH.COOC_2H_5 \end{matrix}$$

und das entstehende Product durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und darauf folgende Oxydation durch den Luftsauerstoff in den Farbstoff



überführte. Derselbe bildet sich nur in geringer Menge und läfst sich nicht sublimiren, stimmt aber im Farbstoffcharakter und Absorptionsspectrum mit Indigoblau überein. Die Thatsache ist interessant, weil sie zeigt, dafs die Häufung mehrerer Chromophore — eine C:C- und zwei C:O-Gruppen — auch bei Abwesenheit des Benzolkernes den Farbstoffcharakter hervorrufen kann.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 518.

Seit einigen Jahren ist von den Höchster Farbwerken ein Verfahren in die Stofffärberei und -druckerei eingeführt worden, durch welches vielen Farbstoffen auf der Faser nachträglich ein höherer Grad von Echtheit verliehen werden kann [1]). Es beruht darauf, dafs in amidhaltigen Farbstoffen Wasserstoffatome durch Aldehydreste ersetzt werden. Nach C. Rumpf [2]) soll die Einwirkung von Formaldehyd oder von Formaldehyd und mehrwerthigen Phenolen beispielsweise folgendermafsen verlaufen:

$$2\,C\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4:NH_2Cl \end{cases} + CH_2O = C\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH-CH_2-NH.C_6H_4 \\ C_6H_4:NH_2Cl \end{cases} \begin{matrix} NH_2.C_6H_4 \\ \\ ClNH_2:C_6H_4 \end{matrix} \Big> C + H_2O$$

bezw.

$$C\begin{cases} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_4:NH_2Cl \end{cases} + 2\,CH_2O + 2\,C_6H_4(OH)_2 = C\begin{cases} C_6H_4.NH.CH_2.O.C_6H_4.OH \\ C_6H_4.NH.CH_2.O.C_6H_4.OH \\ C_6H_4:NH_2Cl \end{cases}$$

Belege für diese Formulirung sind nicht gegeben.

O. Gros [3]) untersuchte im Ostwald'schen Laboratorium den Einflufs des Lichtes auf die Farbstoffe. Das Bleichen beruhte in den untersuchten Fällen immer auf Oxydation; ferner konnte gezeigt werden, dafs der Uebergang der Leukokörper zu den Farbstoffen durch die Wirkung des Lichtes unterstützt, bezw. beschleunigt wird. — Auch Substituenten, sowie die Concentration, die Anwesenheit von Metallsalzen, Alkalien u. s. w. erwiesen sich von Einflufs, doch konnten einfache Beziehungen nicht aufgefunden werden. Bemerkenswerth ist noch, dafs die Lichtempfindlichkeit der Leukokörper und Farbstoffe durch fremde Farbstoffe erhöht wird; es können daher zwei Farbstoffe in Mischung weniger lichtecht sein als jeder für sich allein.

Zwischen P. Lemoult [4]) einerseits und C. Camichel und P. Bayrac [5]) andererseits wurde eine Discussion über behauptete Gesetzmäfsigkeiten an den Absorptionsspectren der Triphenylmethan- und der Chinonimidfarbstoffe geführt, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

Für die Anwendung der Farbstoffe zur Färbung der thierischen Gewebe behufs mikroskopischer Untersuchung ist eine Mittheilung von L. Michaelis [6]) von Interesse, wonach gewisse, vom Verfasser als indifferent bezeichnete Farbstoffe das Fett anfärben. Als solche werden aufgeführt: 1. p-Oxyazokörper, deren OH-Gruppe ätherificirt ist, z. B. $C_6H_5.N:N.C_6H_4.OC_2H_5$; 2. o-Oxyazokörper, wie $C_6H_5.N:N_2.C_6H_3.CH_3^1.OH_4$ (bezw. $C_6H_5.NH.N_2:C_6H_3$

---

[1]) Solidogen, A., Jahrb. 9, 450 (1899); 10, 512 (1900). — [2]) Lehne's Färberztg. 12, 229. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 157. — [4]) Compt. rend. Acad. sc. 131, 839; 132, 142, 784. — [5]) Ibid. 131, 1001; 132, 348, 485. — [6]) Deutsche med. Wochenschr. 27, 183; Chem. Centralbl. 1901, I, S. 1021.

$.CH_3^1:O_4)$. Als besonders brauchbar wird Toluolazotoluolazo-β-naphtol (Fettponceau) empfohlen.

Nitrofarbstoffe.

Patente. L. Wenghöfer, Berlin, geht zur Herstellung von Pikrinsäure [1]), an Stelle des vielfachen Preisschwankungen unterworfenen Phenols, vom Anilin aus. Dasselbe wird in Sulfanilsäure und weiter in Diazobenzolsulfosäure übergeführt, welche durch Erwärmen mit Salpetersäure (40° Bé.) Pikrinsäure mit ca. 90 Proc. der theoretischen Ausbeute liefert.

Azofarbstoffe.

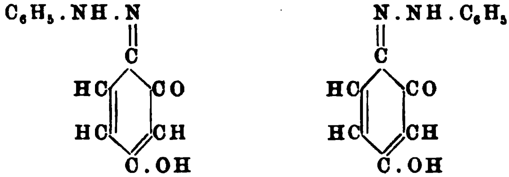
Auch im verflossenen Jahre ist die alte Frage nach der Constitution der Oxyazokörper [2]) weiter erörtert worden. J. F. Hewitt [3]) theilte seine in Gemeinschaft mit A. Phillips, J. H. Lindfield und J. N. Tervet ausgeführten Untersuchungen über Bromirung und Nitrirung des Oxyazobenzols bezw. der Toluolazophenole mit und schliefst, dafs die Oxyazoverbindungen, in Kohlenwasserstoffen gelöst, sich als Hydrazone, in essigsaurer Lösung dagegen als wahre Oxyazokörper verhalten; oder dafs beide Formen in den Lösungen im Gleichgewichte sind, dafs aber die Oxyazoform reactionsfähiger sei, und dafs daher hauptsächlich Derivate dieser Form entstehen. — Vgl. auch J. T. Hewitt und S. J. M. Auld [4]).

W. Mac Pherson und H. C. Gore [5]) haben Versuche gemacht, Acylderivate zu erhalten, welche bei der Verseifung womöglich einen Oxyazokörper und das isomere Hydrazon neben einander liefern würden, gelangten aber nicht zu diesem Ziele. Dagegen glauben sie für einige der untersuchten Verbindungen den Nachweis geführt zu haben, dafs dieselben wahre Oxyazokörper seien.

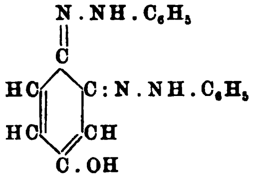
W. R. Orndorff und E. D. Thebaud [6]) haben zur Beurtheilung der Frage die isomeren Modificationen des Benzolazoresorcins herangezogen. Bei der Combination von Diazobenzol mit Resorcin entsteht als Hauptproduct das sogenannte Benzol-4-azoresorcin, $C_6H_5.N:N_1.C_6H_3.OH_2.OH_4$; daneben in kleiner Menge ein isomerer Körper, wahrscheinlich Benzol-2-azoresorcin, $C_6H_5.N:N_1.C_6H_3.OH_2.OH_6$. Vor längerer Zeit haben nun W. Will und W. Pukall [7]) gefunden, dafs das Benzol-4-azoresorcin, je nach den Krystallisationsbedingungen bei 170° oder bei 161° schmilzt, und dafs sich die eine dieser beiden Modificationen be-

[1]) D. R.-P. 125096 v. 6. Sept. 1900. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 10, 441 ff. (1900). — [3]) Journ. Chem. Soc. London 79, 155, 160, 1090. — [4]) Proc. Chem. Soc. 17, 264. — [5]) Amer. Chem. Journ. 25, 485. — [6]) Ibid. 26, 159. — [7]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1119 (1887).

liebig oft in die andere verwandeln läfst. — Orndorff und Thebaud glauben, dafs diese Verschiedenheit stereochemischer Art sei, was nur mit der Hydrazonformel zu vereinbaren wäre:



Das Benzol-4-azoresorcin bildet ein Diacetat und einen Monoäthyläther, welche dieselbe Art der Isomerie zeigen. — Im Einklang mit der Hydrazonformel ist es, dafs durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Diacetat und darauf folgende Verseifung ein Bisphenylhydrazon



erhalten werden konnte. Wegen der sonstigen Ergebnisse der Arbeit mufs auf das Original verwiesen werden.

Wie R. Möhlau und E. Kegel im vorigen Jahre [1]) gezeigt haben, reagiren p-Oxyazokörper mit Tetramethyldiamidobenzhydrol im Sinne von p-Chinonen. R. Möhlau und M. Heinze [2]) haben nun auch das Verhalten der Amidoazoverbindungen zu demselben Reagens geprüft. Es ergab sich bei o- und p-Amidoazokörpern ein von den Oxyazokörpern durchaus abweichender Verlauf: das Benzhydrol greift nicht in den Benzolkern des Aminrestes, sondern in die primäre Aminogruppe ein und es entstehen in jedem Falle zunächst substituirte Leukauramine:

$$C_6H_5 . N : N_1 . C_6H_4 . NH_2^4 + HO . CH[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$$
$$= C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . NH . CH[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2 + H_2O.$$

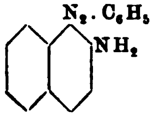
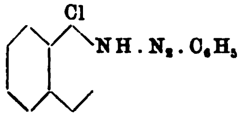
Während aber die p-Amidoazokörper innerhalb weiter Temperaturgrenzen ausschliefslich Leukauramine bilden, lassen die o-Amidoazoverbindungen nur bei mäfsiger Temperatur (bis 40°) Leukauramine, bei höherer Temperatur (bis 80°) aber Auramine entstehen. In diese Auramine wandeln sich daher auch die vorgebildeten Leukauramine bei höherer Temperatur um, z. B.:

$$C_7H_7 . N : N . C_7H_6 . NH . CH[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$$
$$= C_7H_7 . N : N . C_7 . H_6 . N : C[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2 + H_2.$$

[1]) Siehe dieses Jahrb. 10, 442 (1900). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 881.

Ueber Benzolazo-β-naphtylauramin berichteten R. Möhlau und K. P. Grälert [1]).

G. T. Morgan [2]) studirte den Einfluſs der Substitution auf die Bildung von Diazoamino- und Aminoazoverbindungen, wobei er im Wesentlichen die bisherigen Erfahrungen bestätigte. Als Beispiel genüge es, anzuführen, daſs 1-Chlor-2-Naphtylamin mit Diazobenzol eine Diazoaminoverbindung (II) bildet, im Gegensatze zum 2-Naphtylamin, welches unmittelbar den Aminoazokörper (I) liefert:

I.  II. 

Bei II wird die Umlagerung zu der Aminoazoverbindung durch das in I stehende Chloratom verhindert.

P. Sisley [3]) hat von einigen sulfirten Oxyazofarbstoffen die freien Säuren und eine Reihe von Salzen dargestellt und beschrieben.

K. Elbs und B. Schwarz [4]) erhielten durch elektrolytische Reduction des Nitro-p-toluidins $C_6H_3.CH_3^1.NO_2^2.NH_2^4$ p-Diamino-o-azoxy- und Azotoluol, $H_2N.C_6H_3.CH_3.N{-}N.CH_3.C_6H_3.NH_2$ (beide N an O gebunden: $\diagdown O \diagup$)

bezw. $H_2N.C_6H_3.CH_3.N:N.CH_3.C_6H_3.NH_2$. Ersteres geht durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in das isomere Diaminooxyazotoluol, $H_2N.C_6H_3.CH_3.N:N.C_6H_2.CH_3.NH_2.OH$, über.

J. Frentzel [5]) stellte, entgegen einer Behauptung von Weyl, fest, daſs Metanilgelb, $C_6H_4.SO_3Na_1.N_3:N.C_6H_4.NH.C_6H_5$, und Mandarin, $C_6H_4.SO_3Na_1.N_4:N_1.C_{10}H_6.OH_2$, als ungiftig zu betrachten sind.

M. Freund [6]) hat gefunden, daſs Di-p-aminocyanstilben (II) und Di-p-aminophenylcyanbutadiën (III) ebenso zur Bildung substantiver Diazofarbstoffe befähigt sind wie das Di-p-aminostilben (I):

I. $H_2N.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.NH_2$,
II. $H_2N.C_6H_4.C(CN):CH.C_6H_4.NH_2$,
III. $H_2N.C_6H_4.C(CN):CH.CH:CH.C_6H_4.NH_2$.

Bei Gelegenheit von Versuchen über das Rouge de St. Denis — Disazocombination aus Diamidoazoxytoluol und 1-Naphtol-4-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3384. — [2]) Proc. Chem. Soc. 17, 236. — [3]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25, 862. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 63, 562. — [5]) Zeitschr. f. Unters. von Nahrungs- u. Genuſsm. 4, 968; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 1268. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3104, 3109.

sulfosäure — fand A. Rosenstiehl[1]), dafs dieser Farbstoff durch hydrirende Agentien, unter Reduction der Azoxygruppe und Abspaltung der beiden Naphtolreste in das symmetrische Diaminoazotoluol, $H_2N_1 . CH_3^2 . C_6H_3 . N_4 : N_4 . C_6H_3 . CH_3^2 . NH_2^1$, übergeht.

J. Mai und F. Schwabacher[2]) versuchten Diazobenzolchlorid mit Phenoxylessigsäure, $C_6H_5 . O . CH_2 . COOH$, zu combiniren, was aber — wie wohl zu erwarten war — nicht gelang. Dagegen erhielten sie das gewünschte Condensationsproduct durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf p-Oxyazobenzolnatrium:

$$C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . ONa + Cl . CH_2 . COONa = C_6H_5 . N : N . C_6H_4 . O . CH_2 . COONa + NaCl.$$

Die aus dem Natriumsalze abgeschiedene freie Säure ist gelb gefärbt. Gegen die Textilfasern wird sie sich wohl indifferent verhalten, worüber Verfasser nichts bemerken. — Es wurden noch eine Anzahl Homologe und Analoge dargestellt.

W. Borsche und E. Bolser[3]) haben, im Anschlusse an die im vorigen Jahre erwähnte Arbeit über Benzolazosalicylaldehyd[4]), welcher leicht durch Vereinigung von Diazobenzol und Salicylaldehyd entsteht, die Kuppelungsfähigkeit anderer Oxyaldehyde untersucht. p-Oxybenzaldehyd erwies sich indifferent, auffallenderweise auch m-Oxybenzaldehyd, während Resorcinaldehyd sehr leicht kuppelt. — Von den Kresolaldehyden, soweit sie untersucht wurden, kuppeln nur die beiden Körper $C_6H_3 . CHO^1 . OH^2 . CH_3^3$ und $C_6H_3 . OH^1 . CHO^2 . CH_3^4$. Es wurden dann mittelst der erhaltenen Oxyazoaldehyde einige Derivate mit längeren Seitenketten dargestellt, auf welche hier nur verwiesen werden kann.

Während fettaromatische Azokörper vom Typus des Benzolazoacetessigesters, wenn man ihre Enolform in Erwägung zieht, als Analoge der aromatischen o-Oxyazoverbindungen erscheinen:

$CH_3 . C . OH$ $\Vert$ $C_2H_5O_2C . C . N : N . C_6H_5$	$CH{=}CH{-}C . OH$ $\vert \qquad \Vert$ $CH_3 . C{=\!=}CH{-}C . N : N . C_6H_5$
Benzolazoacetessigester	Benzolazo-p-Kresol

waren bisher fettaromatische Aminoazoverbindungen nicht bekannt. B. Prager[5]) erhielt zwei Vertreter dieser Körperklasse auf einem, der Verallgemeinerung fähigen Wege, indem er das, der Enolform des Acetessigesters entsprechende Amin, den β-Aminocrotonsäureester und sein N-Methylderivat mit Diazobenzol zur Reaction brachte:

$$\begin{matrix} CH_3 . C . NH_2 \\ \Vert \\ C_2H_5O_2C . CH \end{matrix} + Cl . N_2C_6H_5 = \begin{matrix} CH_3 . C . NH_2 \\ \Vert \\ C_2H_5O_2C . C . N : N . C_6H_5 \end{matrix} + HCl$$

---

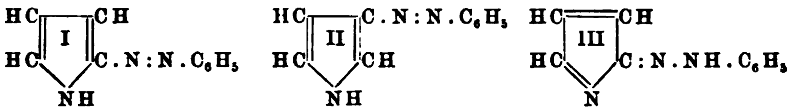
1) Compt. rend. Acad. sc. 132, 985. — 2) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3936. — 3) Ibid. 34, 2094. — 4) Siehe dieses Jahrb. 10, 446 (1900). — 5) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3600.

Neben der obigen Formel kommen für den Azokörper noch die desmotropen Formeln

$$\begin{array}{c} CH_3.CH:NH \\ | \\ C_2H_5O_2C.CH.N:N.C_6H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3.CH:NH \\ | \\ C_2H_5O_2C.C:N.NH.C_6H_5 \end{array}$$

in Betracht. — Der Benzolazo-aminocrotronsäureäthylester bildet gelbe, bei 102 bis 103° schmelzende Nadeln. Durch Einwirkung von Säuren oder von kochendem Wasser geht er, unter Abspaltung von Ammoniak, in Benzolazoacetessigester über.

Die von O. Fischer und E. Hepp entdeckten Benzolazopyrrole[1]) wurden von G. Plancher und E. Soncini[2]) auf ihr Verhalten gegen Phenyl-i-cyanat geprüft. Es ergab sich, dafs die α-Verbindungen (I):



dadurch leicht in Harnstoffe übergeführt werden, während die β-Verbindungen (II) nicht reagiren. Verfasser schliefsen daraus, dafs die ersteren leicht in die tautomere Form (III) übergehen.

Patente. Die Darstellung von Azofarbstoffen mittelst der in dem D. R.-P. 122475 beschriebenen Acetonderivate der Perinaphtylendiaminsulfosäuren (s. o. S. 382) behandelt ein der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. ertheiltes Patent[3]). Die gewöhnlichen Mono- und Disazofarbstoffe der genannten Sulfosäuren sind so veränderlich, dafs vielfach die blofse Auflösung in Wasser genügt, um sie durchgreifend zu verändern: beim Kochen in saurer Lösung wird die eine der beiden Amidogruppen durch OH ersetzt. Wendet man dagegen die oben erwähnten Acetonderivate an, so entstehen Producte von gröfserer Beständigkeit; man kann auch die fertigen Farbstoffe mit Aceton condensiren. Der Acetonrest soll an die eine NH_2-Gruppe gebunden sein, so dafs den Monoazofarbstoffen die allgemeine Formel

$$R.N:N.C_{10}H_4.SO_3H.NH_2.N:C<^{CH_3}_{CH_3}$$

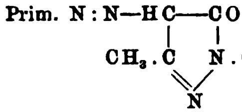
zuzuschreiben wäre.

Nach einem Patente der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld[4]) entstehen durch Combination der Naphtylamine mit 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure rothe Monoazofarbstoffe, $C_{10}H_7.N:N.C_{10}H_4.SO_3H.OH.NH_2$, welche unerwarteter Weise eine grofse Affinität zur Baumwollfaser besitzen. Auch die Com-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2251 (1886). — [2]) Atti R. Accad. d. Linc. Roma [5] 10, I, 299; Chem. Centralbl. 1, 1323 (1901). — [3]) D. R.-P. 121228 vom 26. Juni 1900. — [4]) D. R.-P. 122905 vom 25. Jan. 1900.

binationen mit Benzoyl-2-amido-5-naphtol-7-sulfosäure [1]) besitzen den Charakter substantiver Baumwollazofarbstoffe, während die entsprechenden Acetylkörper [2]) viel geringere Affinität zur Baumwollfaser zeigen.

Alkali- und lichtechte, Baumwolle direct gelb bis rothgelb färbende Combinationen erhielten die Farbwerke Höchst [3]) aus diazotirtem Primulin und solchen Pyrazolonderivaten, deren Methylengruppe in der 4-Stellung nicht substituirt ist, z. B.:



Aus der Zahl der patentirten Disazofarbstoffe dürften besonders die folgenden von Interesse sein.

Die Firma Geigy u. Co., Basel [4]), erhält Disazofarbstoffe der Stilbenreihe durch Einwirkung der diazotirten Condensationsproducte aus 2 Mol. p-Nitrotoluolsulfosäure mit 1 Mol. p-Phenylendiamin bezw. p-Toluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1:2:5$) auf Amine und Phenole. Die Farbstoffe leiten sich zugleich von der Diamidostilbendisulfosäure und einem p-Diamin ab. Ihre Bildung kommt offenbar in folgender Weise zu Stande. Durch Einwirkung starker Natronlauge auf p-Nitrotoluolsulfosäure entsteht zunächst Dinitrosostilbendisulfosäure [5]) (I), welche mit 1 Mol. Diamin den Amidoazokörper II bildet [6]):

I. $\begin{array}{l} CH.C_6H_3.SO_3H.NO \\ \| \\ CH.C_6H_3.SO_3H.NO \end{array}$ II. $\begin{array}{l} CH.C_6H_3.SO_3H.N:N.C_6H_4.NH_2 \\ \| \\ CH.C_6H_3.SO_3H.NO \end{array}$

Letzterer wird diazotirt und gekuppelt, z. B. mit Salicylsäure:

$$\begin{array}{l} CH.C_6H_3.SO_3H.N:N.C_6H_4.N:N.C_6H_3.CO_2H.OH \\ \| \\ CH.C_6H_3.SO_3H.NO \end{array}$$

Die Combinationen mit Mono- und Diaminen sind violettbraun bis dunkelbraun; die mit Phenolen- und Phenolsäuren gelbroth.

Die Farbenfabriken, vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld [7]) benutzen das 1,4-Naphtylendiamin zur Darstellung secundärer indigoblauer Disazofarbstoffe für Baumwolle. Um die eine der beiden NH_2-Gruppen vor der Diazotirung zu schützen, wird dieselbe acetylirt, die Diazoverbindung mit 1,6- oder 1,7-Naphtylaminsulfosäure combinirt, nochmals diazotirt und mit 2,6-Naphtolsulfosäure, oder

---

[1]) Id. D. R.-P. 127141 vom 22. Aug. 1900. — [2]) Id. D. R.-P. 119828 v. 1. Febr. 1901. — [3]) D. R.-P. 117575 v. 26. Mai 1900. — [4]) D. R.-P. 117729 vom 28. Febr. 1899. — [5]) Siehe dieses Jahrb. 3, 439 (1893); 5, 431 (1895). — [6]) Ibid. — [7]) D. R.-P. 117972 v. 22. Sept. 1897.

2-Naphtol-3,6-disulfosäure (R-Salz) gekuppelt, worauf die Acetylgruppe abgespalten wird:

$$H_2N.C_{10}H_6.N:N.C_{10}H_5.SO_3H.N:N.C_{10}H_4(SO_3H)_2.OH.$$

Auch das Farbwerk Mühlheim, vorm. A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim a. M.[1]) stellte Farbstoffe mittelst desselben 1,4-Naphtylendiamins dar; dieselben enthalten aber die genannte Base in Mittelstellung, z. B.:

$$HO.SO_3H.C_{10}H_5.N:N.C_{10}H_6.N:N.C_{10}H_5.SO_3H.NH_2.$$

Auch dies sind blaue Baumwollfarbstoffe.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik stellt rothe, rothbraune bis violette nachchromirbare secundäre Disazofarbstoffe aus Amidophenolsulfosäure III in Mittelstellung dar[2]), z. B.:

$$C_{10}H_6.SO_3H.N:N.C_6H_2.SO_3H.OH.N:N.C_{10}H_4(SO_3H)_2OH.$$

Obgleich der Amidophenolsulfosäure III des Patentes Nr. 74111 allgemein die Formel $NH_2:OH:HSO_3 = 1:3:4$ zugeschrieben wird, die Parastellung zur NH_2-Gruppe also besetzt ist, liefert sie mit Diazoverbindungen Diazoamidokörper, welche, da sie weiter diazotirbar sind, sich zweifelsohne in Amidoazoverbindungen umlagern müssen.

Von den Trisazofarbstoffen, deren Darstellung im Laufe des Berichtsjahres patentirt worden ist, hat Interesse eine Reihe von Farbstoffcombinationen der Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co. in Elberfeld, die 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure in Endstellung enthalten[3]). Die durch Vereinigung der Diazoverbindung des Acidyl-p-phenylendiamins mit 1-Naphtylamin-6- oder -7-monosulfosäure erhaltenen Amidoazofarbstoffe werden weiter diazotirt, mit einem zweiten Molekül einer dieser Säuren vereinigt, nochmals weiter diazotirt und mit 2-Amido-5-naphtol-7-sulfosäure gekuppelt, worauf zum Schlufs die Acidylgruppe abgespalten wird. So resultirte die Combination

$$H_2N.C_6H_4.N:N.C_{10}H_5.SO_3H.N:N.C_{10}H_5.SO_3H.N:N.C_{10}H_4.SO_3H.OH.NH_2$$

und andere ähnliche Producte. Die Farbstoffe vorstehender drei Patente färben Baumwolle in klaren blauen Tönen von hoher Lichtechtheit; auch sind die Farbstoffe zum Färben von Halbwolle geeignet.

Durch Einwirkung von diazotirten p-Diaminen auf die o-Amidoazofarbstoffe aus p-Nitrodiazoverbindungen und den peri-Amidonaphtoldisulfosäuren (namentlich Amidonaphtoldisulfosäure K und Amidonaphtoldisulfosäure H) ($NH_2:OH:SO_3H:SO_3H = 1:8:3:6$) erhält die Firma Kalle u. Co., Biebrich a. Rh.[4]) Zwischenproducte,

---

[1]) D. R.-P. 121667 vom 2. Nov. 1898; vergl. auch L. Cassella u. Co., D. R.-P. 127362 v. 2. Nov. 1898. — [2]) D. R.-P. 119829 v. 10. Juli 1900. — [3]) D. R.-P. 121421 v. 25. Januar 1900; D. R.-P. 121867 vom 31. Jan. 1900; D. R.-P. 121868 v. 10. Febr. 1900. — [4]) D. R.-P. 123584 v. 30. April 1897.

die bei Combination mit den m-Naphthylendiaminsulfosäuren substantive schwarze Baumwollfarbstoffe geben. Die Löslichkeit und das Egalisirungsvermögen dieser Farbstoffe werden nun erhöht durch Reduction der von dem Nitrodiazoproduct herrührenden Nitrogruppe zur Amidogruppe. Es entstehen so Combinationen:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N : N . C_{10}H_4 . SO_3H . (NH_2)_2 \\ | \\ C_6H_4 . N : N . C_{10}H_2(SO_3H)_2 . OH . NH_2 . N : N . C_6H_4 . NH_2. \end{array}$$

Die Reduction der Nitrogruppe kann entweder mit dem fertigen Farbstoff, oder vor der Darstellung des Zwischenproductes, also noch im Monoazofarbstoff vorgenommen werden.

Grüne Trisazofarbstoffe stellten die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M.[1]) dar unter Anwendung von Nitro-m-diaminen. Die Farbstoffe werden erhalten, wenn man die aus einer Benzidinbase und den in saurer Lösung erhaltenen Monoazofarbstoffen aus 1-8-Amidonaphtolsulfosäuren und einer Diazoverbindung entstehenden Zwischenproducte mit den Nitro-m-diaminen der Benzolreihe combinirt:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N : N . C_{10}H_2(SO_3H)_2 . OH . NH_2 . N : N . X \\ | \\ C_6H_4 . N : N . C_6H_2 . NO_2(NH_2)_2. \end{array}$$

Leop. Cassella u. Co. in Frankfurt a. M.[2]) erzeugen direct färbende braune Polyazofarbstoffe, indem sie die Zwischenkörper aus 1 Mol. Benzidin bezw. Tolidin und 1 Mol. 1-6- bezw. 1-7-Naphtylaminsulfosäure weiter diazotiren und dann zuerst mit 1 Mol. Phenol und hierauf mit 1 Mol. Bismarckbraun oder Chrysoidin aus Sulfanilsäure, Naphtionsäure, Amidosalicylsäure, γ-Amidonaphtolsulfosäure oder Amidonaphtoldisulfosäure H combiniren:

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . N : N . C_{10}H_5 . SO_3H . N : N . C_6H_4 . OH \\ | \\ C_6H_4 . N : N . C_6H_3(NH_2)_2 . N : N . C_6H_4 . SO_3H. \end{array}$$

Hydrazonfarbstoffe.

Patente. Die Firma Geigy u. Co., Basel, stellt gelbe Wollfarbstoffe von grünlich- bis orangegelber Nuance her[3]) aus Isatinsulfosäure und unsulfurirten Hydrazinen. Während im D. R.-P. 40746[4]) Farbstoffe aus Hydrazinsulfosäuren und Isatin geschützt sind, erhält man nach dem Verfahren vorliegenden Patentes durch Verlegung der Sulfogruppe in das Isatin Farbstoffe,

[1]) D. R.-P. 126607 v. 20. Nov. 1900. — [2]) D. R.-P. 128049 v. 20. Mai 1896. — [3]) D. R.-P. 122233 vom 7. August 1900. — [4]) Vergl. Friedländer, Fortschr. d. Theerfarbenfabr. 1, 560.

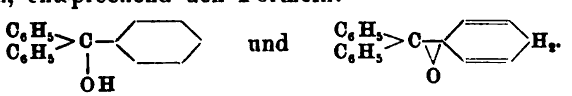
welche sich vor den isomeren des D. R.-P. 40 746 durch lebhaftere Töne und besseres Egalisirungsvermögen auszeichnen sollen. Die Constitution der beiden Farbstofftypen entspricht wahrscheinlich den Formeln:



D. R.-P. 40 746. D. R.-P. 122 233.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Im Anschlusse an seine Untersuchungen über die Acetylderivate des Aurins[1]) hat J. Herzig gemeinsam mit P. Wengraf[2]) die Carbinole der Triphenylmethankörper untersucht. Es war früher festgestellt worden, dafs das Acetylaurin die Zusammensetzung eines Triacetyltrioxytriphenylcarbinols besitzt und dafs es in zwei isomeren Modificationen auftritt, welche sich in einander umwandeln lassen, und in denen die Hydroxylgruppe durch die üblichen Reagentien nicht nachweisbar ist. Entsprechende Isomerien konnten an den Acetylderivaten der homologen Rosolsäure und vielleicht auch des Benzaurins festgestellt werden. — In den Carbinolbasen des Malachitgrüns und des Krystallvioletts läfst sich die OH-Gruppe alkyliren, und die Aethoxylbestimmung nach der Zeisel'schen Methode ergab in beiden Fällen die für die Alkyläther berechneten Zahlen. — Dagegen zeigte der Prototyp dieser Körper, das Triphenylcarbinol, selbst wieder abnorme Reactionsverhältnisse. Es wird durch Alkohol und verdünnte Säuren leicht in den Alkyläther übergeführt; mit Natrium giebt es eine Verbindung, welche durch Wasser zerlegt wird und mit Jodalkyl keinen Alkyläther liefert. Zink und Essigsäure reduciren das Carbinol leicht zu Triphenylmethan. Der Aethyläther des Carbinols wird durch verdünnte Säuren leicht verseift, nicht aber durch Alkalien, und die Acetylirung des Carbinols gelingt nur mit Acetylchlorid, nicht aber mit Essigsäureanhydrid. — Auf Grund dieser Feststellungen glauben die Verfasser das Triphenylcarbinol für eine tautomere Verbindung ansehen zu dürfen, entsprechend den Formeln:



In einer Arbeit, welche sich hauptsächlich mit dem Gomberg'schen „Triphenylmethyl" [3]) beschäftigt, erörtern F. Kehrmann und

---

[1]) Dieses Jahrb. 4, 528 (1894); 6, 444 (1896). — [2]) Monatsh. f. Chem. 22, 601. — [3]) Dieses Jahrb. 10, 189 f. (1900); vergl. auch diesen Jahrg. Kap. Organ. Chem.

F. Wentzel[1]) auch die Natur der Triphenylmethanfarbstoffe. Sie analysirten das Chromat und das Chlorhydrat des p-Rosanilins, sowie auch die freie Carbinolbase und fanden dieselben wasserfrei und entsprechend den Formeln $(C_{19}H_{18}N_3)_2Cr_2O_7$; $C_{19}H_{18}N_3Cl$ und $C_{19}H_{19}N_3O$ zusammengesetzt. Sie fanden ferner, dafs die goldgelbe Lösung des p-Fuchsins in concentrirter Schwefelsäure beim Verdünnen mit Eis und dann mit Wasser, immer heller und schliefslich vollkommen farblos wird. Erwärmt man zum Sieden, so wird die Lösung violett, entfärbt sich aber wieder beim Erkalten. Erst wenn die freie Säure durch Ammoncarbonat (unter Vermeidung eines Ueberschusses) abgestumpft wird, nimmt die Lösung fuchsinrothe Farbe an.

Ein dreifach äthoxylirtes Krystallviolett

$$C\begin{cases}C_6H_3.OC_2H_5.N(CH_3)_2\\ C_6H_3.OC_2H_5.N(CH_3)_2\\ C_6H_3.OC_2H_5{=}N(CH_3)_2Cl\end{cases}$$

erhielt E. Grimaux[2]) durch Einwirkung von Phosgen auf m-Dimethylamidophenetol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Es ist wasserlöslich und färbt thierische und tannirte Baumwollfaser blau. — Aehnliche Producte entstehen durch Oxydation von o-Dimethylamidoanisol und -phenetol mit Arsensäure.

A. Haller und A. Guyot[3]) stellten das Hexamethyltriamidophenylfluoren

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH\begin{cases}C_6H_3.N(CH_3)_2\\ \vert\\ C_6H_3.N(CH_3)_2\end{cases}$$

dar. Es geht durch Oxydation in einen als Fluorenblau bezeichneten Farbstoff $C_{25}H_{28}N_3Cl + 2{,}5\,H_2O$ über, dessen Vergleich mit dem um zwei Wasserstoffatome reicheren Krystallviolett zeigt, dafs durch die Verkettung der beiden Benzolkerne der Farbenton nach Blau verschoben wird; im Allgemeinen wird aber der Charakter des Farbstoffes dadurch nur wenig verändert.

Das schon vor langer Zeit von Reichenbach aus dem Holztheer abgeschiedene, später von Liebermann und A. W. Hofmann untersuchte Eupitton ist neuerdings wieder von C. Liebermann[4]) studirt worden. Reichenbach hatte die Salze dieses Farbstoffes unter dem Namen Pittakall beschrieben und angegeben, dafs sie Beizen indigblau anfärben. Da der Körper nach der durch Hofmann ausgeführten Synthese ein sechsfach methoxylirtes Aurin

$$OH.(CH_3O)_2C_6H_2.C\begin{cases}C_6H_2(OCH_3)_2.OH\\ C_6H_2(OCH_3)_2{=}O\end{cases}$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3815. — [2]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25, 215 f. — [3]) Compt. rend. Acad. des sciences 132, 1527. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1026.

ist, so erschien seine angebliche Fähigkeit der Beizenfärbung mit den allgemeinen Erfahrungen schwer vereinbar. Es hat sich nun in der That herausgestellt, dafs Eupitton die gewöhnlichen oxydischen Beizen auf Baumwolle nicht anfärbt, und nur unter besonderen Umständen liefsen sich sehr vergängliche Färbungen erzielen.

C. Liebermann hat dann gemeinsam mit F. Wiedermann das Eupitton noch nach verschiedenen Richtungen untersucht [1]). Eine directe Bestimmung der Methoxylgruppen bestätigte die Hofmann'sche Formel. — Es wurde ferner ermittelt, dafs Eupitton, ebenso wie Rosolsäure, eine Salzsäureverbindung giebt (vierwerthiger Sauerstoff?), welche mit Krystallalkohol anschiefst: $C_{25}H_{26}O_9 . HCl . C_2H_6O$. — Durch Entmethyliren entsteht aus dem Eupitton das Hexaoxyaurin:

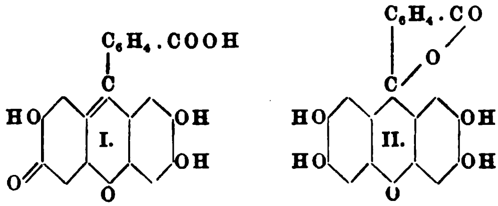
$$(HO)_3C_6H_2 . C\lessgtr^{C_6H_2(OH)_3}_{C_6H_2(OH)_2=O},$$

welches auch als Noreupitton, oder wegen seiner Fähigkeit, die oxydischen Beizen kräftig schwarz zu färben, als Eupittonschwarz bezeichnet wird. Die letztere Eigenschaft, durch welche es sich von dem Eupitton in so charakteristischer Weise unterscheidet, ist auf die Anwesenheit der o-ständigen Hydroxylgruppen zurückzuführen; ihre Stellung zum Methankohlenstoff ist 1 — 3, 4, 5 — 3', 4', 5' — 3'', 4'', 5''. — Das Eupittonschwarz ist mit dem von N. Caro dargestellten Hexaoxyaurin [2]) isomer. — Auch das von Hofmann durch Einwirkung von Ammoniak auf Eupitton dargestellte Hexamethoxy-p-Rosanilin wurde untersucht und einerseits die Hofmann'sche Formel durch Methoxylbestimmung betätigt, andererseits auch hier die mangelnde Beizenfärbung festgestellt. — Wegen der weiteren Resultate mufs auf das Original verwiesen werden.

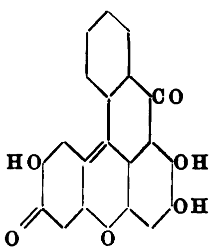
Den Carboxyläthylester des Fluoresceïns, welchen Nietzki und Schröter nur indirect durch Oxydation des Fluorescinesters erhalten hatten [3]), stellten W. Feuerstein und J. Wallach [4]) aus dem Fluoresceïn direct dar; desgleichen den Fluoresceïnmethylester.

Das durch J. Thiele leicht zugänglich gewordene Oxyhydrochinon [5]) ist im verflossenen Jahre von drei Seiten gleichzeitig mit Phtalsäureanhydrid condensirt worden, nämlich von C. Liebermann [6]), J. Thiele und C. Jäger [7]), W. Feuerstein und M. Dutoit [8]). Das Product:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1031. — [2]) Dieses Jahrb. 2, 454 (1892). — [3]) Ibid. 5, 461 (1895). — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2641. — [5]) Dieses Jahrb. 8, 167 (1898). — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2299. — [7]) Ibid. 34, 2617. — [8]) Ibid. 34, 2637.



wurde als Oxyhydrochinonphtaleïn oder Dioxyfluoresceïn bezeichnet. Dafs ihm die obige Constitutionsformel I zukommt, ist von Feuerstein und Dutoit durch Darstellung des Carboxylesters bewiesen worden. Der Körper ist mit dem Galleïn isomer (s. u.). — Das Dioxyfluoresceïn wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser in mikroskopischen, goldgrün schimmernden Blättchen erhalten. In Alkohol löst es sich mit stark gelbgrüner Fluorescenz; Alkali giebt eine kirschrothe, nicht fluorescirende Lösung. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man ein Tetraacetat, welches sich offenbar von der Lactonform II ableitet. — Das Dioxyfluoresceïn färbt ungebeizte Wolle und Seide orange; vor Allem aber erweist es sich auf Baumwolle als ein ausgezeichneter Beizenfarbstoff — entsprechend der o-Stellung der Hydroxylgruppen. Mit Thonerde giebt es ein leuchtendes Orange, mit Eisenbeize ein lebhaftes Violett, mit Chrombeize Rosenroth. Die Färbungen sind sehr echt, das Product aber einstweilen für die praktische Verwerthung zu theuer. — Mit Brom giebt es ein Dibromdioxyfluoresceïn, $C_{20}H_{10}O_7Br_2$, welches die Beizen röther färbt als das Ausgangsmaterial. Durch Schwefelsäure giebt es ein wahrscheinlich dem Cöruleïn (s. u.) analoges Anthrachinonderivat, $C_{20}H_{10}O_{16}$, welches wegen seiner violettschwarzen Farbe, sowie wegen der violetten Farbe seiner Lösungen den Namen Violeïn erhalten hat. Seine Constitution dürfte der Formel



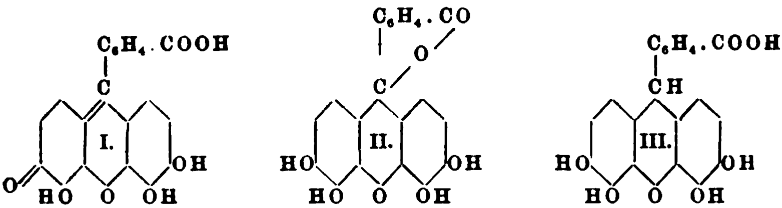
entsprechen.

Die schon im vorigen Jahre[1]) kurz erwähnte Untersuchung

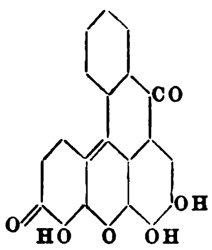
---

[1]) Dieses Jahrb. 10, 459 (1900).

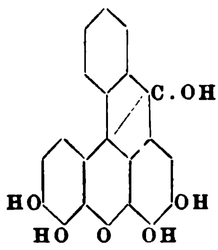
von W. R. Orndorff und C. E. Brewer über Galleïn und Cöruleïn ist inzwischen ausführlich publicirt worden [1]). Danach ist in der That das Galleïn nicht, wie Buchka behauptet hat, eine superoxydartige Verbindung $C_{20}H_{10}O_7$, sondern das ganz normale Phtaleïn des Pyrogallols, $C_{20}H_{12}O_7$. Seine Constitution entspricht auch der der übrigen Phtaleïne, und wie diese reagirt es, je nach den Umständen in der Chinon- (I) oder Lactonform (II):



Dies wurde besonders durch eine sehr eingehende Untersuchung der Aether und Ester bewiesen. So existiren die Aether $C_{20}H_8O_3(OC_2H_5)_4$ in einer gefärbten und einer ungefärbten Modification, die sich von der Formel I bezw. II ableiten. — Dem Gallin kommt die Formel III zu. — Das Cöruleïn, welches durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Galleïn entsteht und sein Leukoderivat, das Cörulin, sind wahrscheinlich constituirt im Sinne der Formeln:



Cöruleïn.

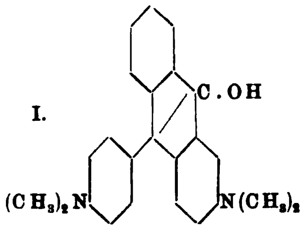
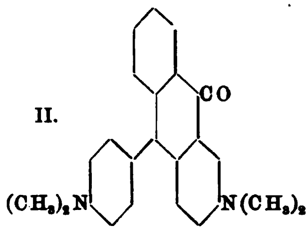


Cörulin.

Das Phtalin des Dimethylanilins ist von A. Haller und A. Guyot [2]) mittelst Phosphoroxychlorids in ein cöruleïnartiges Derivat, das Tetramethyldiamidophenylanthranol (I) und dieses weiter durch Oxydation in das Oxanthranol (II) übergeführt worden [3]):

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **26**, 97. — [2]) Bull. Soc. Chim. Paris [3], **25**, 315. — [3]) Die Vff. nennen den Körper Ditetramethyldiamidophenylanthranol und ertheilen ihm eine verdoppelte Formel.

I.  II. 

Letzteres bildet gelblichweifse Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit fuchsinrother Farbe lösen. Der Farbstoff giebt mit Chlorzink ein in bronzeglänzenden Nadeln krystallisirendes Doppelsalz.

R. Gnehm und Th. Scheutz [1]) beschrieben die Rhodamine des Aethyl-m-amidophenols und des Aethylbenzyl-m-amidophenols, welche die allgemeinen Eigenschaften dieser Farbstoffklasse zeigen.

E. Grimaux [2]) condensirte Phtalsäureanhydrid mit Dialkylamidophenetolen und Anisolen, wobei rosafarbene, den Rhodaminen nahestehende Farbstoffe gebildet werden; die Angaben sind aber zu unvollständig, um einen sicheren Einblick in ihre Natur zu gewähren.

Patente. Die Firma A. Leonhardt u. Co. Mühlheim a. M stellt grünblaue Wollfarbstoffe der Diamidotriphenylmethanreihe [3]) her, indem sie Tetramethyl- bezw. Tetraäthyldiamidobenzhydrol mit 1 Mol. p-Toluolmonosulfosäure condensirt zu einer Leukomonosulfosäure von der Formel $C_6H_3 . CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2^{1\cdot} . SO_3H^3 . CH_3^6$. Diese wird durch Sulfurirung in die Disulfosäure übergeführt: $C_6H_2 . CH[C_6H_4N . (CH_3)_2]_2^{1\cdot} (SO_3H)_2^{3.5} . CH_3^6$., welch letztere durch Oxydation mittelst Bleisuperoxyd, Braunstein, Bichromat u. s. w. in den Farbstoff übergeht.

Ein Verfahren zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen unter Anwendung von Amidophenyltartronsäure der Firma C. F. Boehringer u. Söhne, Waldhof-Mannheim [4]) soll hier nur kurz Erwähnung finden. Es ist hier der Versuch gemacht, das bindende Kohlenstoffatom für die Triphenylmethanfarbstoffe, welches z. B. beim gewöhnlichen Fuchsinprocefs durch das Methylkohlenstoffatom des Toluidins geliefert wird, durch das Methinkohlenstoffatom der Tartronsäure bezw. Amidophenyltartronsäure:

$$NH_2 . C_6H_4 . C \begin{cases} OH \\ COOH \\ COOH \end{cases}$$

zu ersetzen. Bekanntlich hat es auch schon früher nicht an der-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 63, 405. — [2]) Bull. Soc. Chim. Paris [3], 25, 215 ff. — [3]) D. R.-P. 128086, 15. Jan. 1901. — [4]) D. R.-P. 120465 vom 12. Juni 1900.

artigen Versuchen gefehlt; wir erwähnen nur Methylschwefelsäure, Methylalkohol, Chlormethyl u. s. w.[1]), doch dürfte in diesem Falle der Erfolg in Folge des hohen Preises der Amidophenyltartronsäure wohl erst recht in Frage gestellt sein.

Von Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe erscheinen folgende erwähnenswerth: Vollkommen alkaliechte Producte, wie man sie sonst nur durch Einführung einer Sulfogruppe in die Orthostellung zum Methankohlenstoff erhalten kann (Patentblau), werden nach den Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co., Elberfeld[2]) gewonnen, wenn man im Verfahren der Patentschrift 69654 (vergl. Friedländer, Theerfarbenfabrikation III, S. 133) die Dibenzylanilindisulfosäure durch die Dibenzyl-m-xylidindisulfosäure von der Formel $(CH_3)_2^{3.5}C_6H_3 . N(CH_2 . C_6H_4 . SO_3H)_2$ ersetzt, in analoger Weise Tetraalkyldiamidobenzhydrol mit letzterer condensirt und die Leukoverbindungen in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oxydirt. Zur Darstellung der Dibenzyl-m-xylidindisulfosäure wird s-m-Xylidin zunächst benzylirt und das Dibenzyl-m-xylidin gemäfs der Herstellung von Dibenzylanilindisulfosäure sulfurirt. Die Leukobase hat die Formel:

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . NR_2 \\ C_6H_4 . NR_2 \\ C_6H_2(CH_3)_2 . N(CH_2 . C_6H_4 . SO_3H)_2. \end{cases}$$

Die gleiche Firma hat ferner die interessante Beobachtung gemacht[3]), dafs zwei zum Methankohlenstoffatom orthoständige Methylgruppen auch dann eine nahezu vollkommene Alkaliechtheit der Triphenylmethansäurefarbstoffe bedingen können, wenn sie nicht in demselben Benzolkern sich befinden, sondern auf zwei verschiedene Benzolkerne vertheilt sind. Derartige, aufserdem gut walkechte Farbstoffe werden z. B. erhalten, wenn man 1 Mol. p-Dialkylamidobenzaldehyd mit 2 Mol. Methyl- bezw. Aethylbenzyl-m-toluidinmonosulfosäure condensirt und die entstandene Leukodisulfosäure zum Farbstoff oxydirt. Die Farbstoffe färben Wolle in saurem Bade violett bis blau.

Der Leukobase entspricht die Formel:

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . NR_2 \\ C_6H_2 . CH_3 . SO_3H . N(CH_3 . CH_2C_6H_5) \\ C_6H_2 . CH_3 . SO_3H . N(CH_3 . CH_2C_6H_5). \end{cases}$$

Einen blauen Säurefarbstoff[4]) stellen die Höchster Farbwerke dar durch Condensation von Michler'schem Keton (Tetraalkyldiamidobenzophenon) mit β-Dinaphtyl-m-Phenylendiamin unter Mitwirkung concentrirter Schwefelsäure. Das Condensationsproduct

---

[1]) Vergl. D. R.-P. 66125 vom 25. Februar 1892, D. R.-P. 67128 vom 9. Juni 1891, D. R.-P. 68464 vom 11. August 1891; ebenso Friedländer, Fortschr. d. Theerfarbenfabrikation 3, 68. — [2]) D. R.-P. 125580 vom 9. September 1900. — [3]) D. R.-P. 125134 vom 11. September 1900. — [4]) D. R.-P. 125577 vom 10. April 1900.

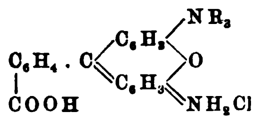
besteht zum Theil aus Monosulfosäure bezw. Monosulfosäureanhydrid eines basischen Triphenyl- bezw. Diphenylnaphtylmethanfarbstoffes und ist zum Theil als letzterer selbst aufzufassen. Dieses aus zwei Körpern bestehende Condensationsproduct wird nun mit rauchender Schwefelsäure weiter sulfurirt und in den blauen Säurefarbstoff übergeführt. Die Leukobase besteht vielleicht, abgesehen von den Sulfogruppen, aus den beiden Körpern:

$$CH\begin{cases} C_6H_4 . NR_2 \\ C_6H_4 . NR_2 \\ C_6H_3[NH . C_{10}H_7]_2 \end{cases} \quad \text{und} \quad CH\begin{cases} C_6H_4 . NR_2 \\ C_6H_4 . NR_2 \\ C_{10}H_6 . NH . C_6H_4 . NH . C_{10}H_7 . \end{cases}$$

Auf dem Gebiete der Phtaleïne sind folgende Patente zu erwähnen:

Die Farbwerke zu Höchst a. M.[1]) stellen neue Producte der Rhodaminreihe her durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid bezw. Phosphorpentachlorid auf di-, tri- und tetraalkylirte Rhodamine, wodurch Farbstoffe entstehen, die blauere Töne zeigen und auf vegetabilischer Faser (Baumwolle) echter färben als die ursprünglichen Rhodamine. Es ist nicht aufgeklärt, ob die neuen Farbstoffe sich durch innere Condensation eines Rhodaminmoleküls oder durch Vereinigung mehrerer Rhodaminmoleküle unter Austritt von Wasser bilden.

Dieselbe Firma[2]) stellte aus Diäthylamidooxybenzoylbenzoësäure, $COOH . C_6H_4 . CO . C_6H_3 . OH . NR_2$, und m-Amidophenol das asymmetrische Diäthylrhodamin

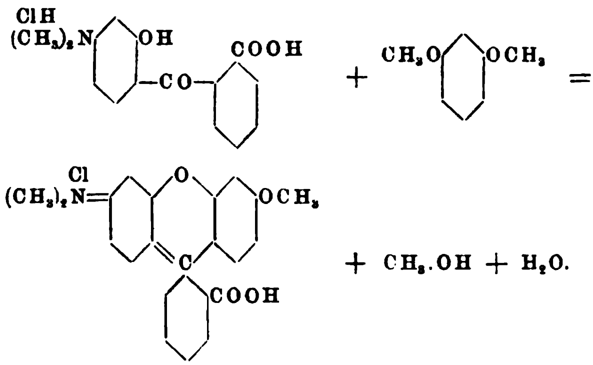


dar, und in entsprechender Weise dessen Homologen. Die Salze dieser Farbstoffbasen lösen sich in Alkohol mit scharlachrother Farbe und grünlicher Fluorescenz. Durch Sulfirung gehen sie in werthvolle Säurefarbstoffe über.

Auch in der Darstellung der Rhodoläther ist eine Neuerung und Erweiterung des D. R.-P. 108419 der Firma Cassella u. Co., Frankfurt[3]) zu erwähnen. In einem Zusatzpatent[4]) zu vorstehendem Patent ist das Verfahren des letzteren dahin abgeändert, dafs an Stelle des Resorcins dessen Mono- und Dialkyläther verwendet werden. Es werden nach dem neuen Verfahren z. B. Dialkylamidooxybenzoylbenzoësäuren mit Monomethylresorcin- oder Dimethylresorcinäthern in Gegenwart geeigneter Condensationsmittel condensirt.

---

[1]) D. R.-P. 118074 vom 7. Februar 1897. — [2]) D. R.-P. 119757 vom 9. Mai 1900. — [3]) Dieses Jahrb. 10, 460 (1900). — [4]) D. R.-P. 122289 vom 1. Februar 1900.



In den Mutterlaugen von der Rhodamindarstellung befinden sich gelbe Farbstoffe unbekannter Constitution, welche die Badische Anilin- und Sodafabrik[1]) gewinnt, indem sie dieselben mit Säuren ausfällt und nach vorangegangener Behandlung mit Alkali (um Rhodamin zu zerstören) mit alkoholischer Salzsäure digerirt. Die Farbstoffe färben tannirte Baumwolle in schönen gelben Tönen an.

Chinolin- und Akridinfarbstoffe.

Das durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Chinaldin entstehende Chinophtalon, dessen Sulfosäure als „Chinolingelb" in der Färberei verwendet wird, ist von A. Eibner und O. Lange sehr eingehend studirt worden[2]). Durch frühere Untersuchungen war festgestellt, dafs bei seiner Bildung gleiche Moleküle der Componenten unter Wasserabspaltung zusammentreten, und dafs hierbei das Chinaldin mit der Methylgruppe reagirt. Hiernach kann dem Chinophtalon eine symmetrische (I), oder eine unsymmetrische (II) Formel zukommen:

$$\text{I. } C_6H_4\left\langle{}^{CO}_{CO}\right\rangle CH.C_9H_6N. \qquad \text{II. } C_6H_4\left\langle{}^{C:CH.C_9H_6N}_{CO}\right\rangle O.$$

Die letztere Formel wird im Allgemeinen wegen ihrer Analogie mit derjenigen der Phtaleïne bevorzugt, ohne dafs sie bisher erwiesen war. — Die Verfasser haben diese Lücke in unserer Kenntnifs ausgefüllt und den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der unsymmetrischen Formel II geliefert. Folgendes sind die wichtigsten Gründe hierfür: 1. Das Chinophtalon addirt Brom und

---

[1]) D. R.-P. 121 688 vom 25. Januar 1899. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 315, 303.

NO_2, enthält also eine Aethylenbindung. 2. Es kann auch mittelst des unsymmetrisch constituirten Phtalylchlorids erhalten werden, wobei zuerst ein farbloses Zwischenproduct entsteht, welches durch Abspaltung von Wasser in Chinophtalon übergeht. Derselbe Körper konnte auch als Zwischenproduct der Chinophtalonbildung aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin erhalten werden, wonach dieser Procefs in zwei Phasen verläuft:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.CO + CH_3.C_9H_6N \\ CO\text{—}O \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4.C(OH).CH_2.C_9H_6N \\ CO\text{—}O \end{array}$$

$$\begin{array}{l} C_6H_4.C(OH).CH_2.C_9H_6N \\ CO\text{—}O \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_4.C:CH.C_9H_6N \\ CO\text{—}O \end{array} + H_2O.$$

3. Das Chinophtalon bildet zwei isomere „Chinophtaline“:

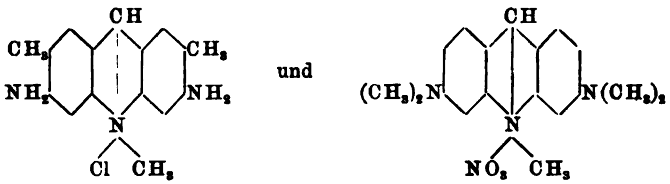
$$\begin{array}{l} C_6H_4.C:CH.C_9H_6N \\ C:NH\text{—}O \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4.C:CH.C_9H_6N \\ CO\text{—}NH \end{array}.$$

Das erste, α-Chinophtalin, entsteht durch Erhitzen von Chinophtalon mit alkoholischem Ammoniak; das zweite, β-Chinophtalin, durch Condensation von Phtalimid mit Chinaldin. — Für die unsymmetrische Formel des Chinophtalons wird ferner seine Unfähigkeit zur Bildung eines Oxims angeführt, u. s. f.

Zu entsprechenden Ergebnissen gelangten A. Eibner und E. Simon[1]) bei der Untersuchung des homologen p-Toluchinophtalons

$$\begin{array}{l} C_6H_4.C:CH.C_9H_5N.CH_3 \\ CO\text{—}O \end{array}.$$

F. Ullmann hat gemeinsam mit A. Marié seine im vorigen Jahre[2]) besprochenen Untersuchungen über Akridin- und Akridiniumverbindungen fortgesetzt[3]). Durch Methyliren der entsprechenden Akridine wurden die beiden Akridiniumsalze



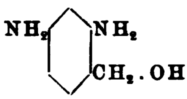
erhalten. Die Akridiniumfarbstoffe sind stark basisch, von kohlensauren Alkalien und Ammoniak werden sie in der Kälte nicht zersetzt. Sie geben rothgelbe, grün fluorescirende, bitter schmeckende Lösungen, welche tannirte Baumwolle leicht und alkaliecht anfärben. — Weiter wurden analog den Synthesen des vorigen Jahres aus

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2303. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 10, 464 f. (1900). — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4307, 4317.

β-Naphtol und m-Aminodimethylanilin das 3′-Dimethylamino-1,2-naphtakridin dargestellt:



Patente. Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. hat das im vorigen Jahre besprochene Patent Nr. 107 517 [1]) nach verschiedenen Richtungen weiter ausgebaut [2]). Die durch Einwirkung von 1 Mol. Formaldehyd auf 1 Mol. eines m-Diamins in wässeriger Lösung oder Suspension entstehenden Producte erwiesen sich als Diamidobenzylalkohol



bezw. dessen Homologen. Dieselben liefern durch Condensation mit einem in Parastellung substituirten Monamin die schon früher als „Imide“ bezeichneten Producte, denen hiernach nicht die angenommene Constitution zukommen kann, sondern vermuthlich die Formel

$$(NH_2)_2 . C_6H_3 . CH_2 . NH . X.$$

Durch weiteres Erhitzen mit dem salzsauren Salze eines p-substituirten Monamins, zweckmäfsig unter Anwendung des freien Amins als Lösungsmittel, entstehen dann die Farbstoffe, welche hiernach auch eine andere Constitution besitzen müssen, als ihnen im vorjährigen Berichte vermuthungsweise zugeschrieben wurde. Merkwürdigerweise entstehen dieselben Farbstoffe, wenn der Diamidobenzylalkohol durch Tetraamidodiphenylmethan, $CH_2[C_6H_3(NH_2)_2]_2$, $CH_2[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$, bezw. dessen Homologen ersetzt wird; oder wenn man von neuen Zwischenproducten ausgeht, welche durch Einwirkung von 1 Mol. Formaldehyd auf 2 Mol. m-Diamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von freiem Alkali erhalten werden. Die Constitution dieser Zwischenproducte ist noch nicht sicher festgestellt. — Ferner wurde gefunden, dafs die aus 1 Mol. eines aromatischen Aldehyds und 1 Mol. eines Diamins entstehenden Benzylidenverbindungen, $C_6H_5 . CH : N . C_6H_4 . NH_2$, bei mäfsigem Erwärmen mit dem Chlorhydrate eines p-substituirten Monamins, in Gegenwart des freien Amins, ebenso wie die Derivate des Formaldehyds, „Imide“ geben, welche dann gleichfalls beim weiteren Erwärmen mit p-substituirtem Amin und seinem Chlorhydrate in Akridinfarbstoffe übergehen. Diese wasserlöslichen Producte, welche vorzügliche Färbeeigenschaften besitzen und das Phosphin mit Er-

[1]) Siehe dieses Jahrb. 10, 462 (1900). — [2]) D. R.-P. 118 075 vom 13. Februar 1898; 118 076, 125 697 vom 8. März 1898.

folg ersetzen sollen, gehören nun einer neuen, bisher nicht bekannten Klasse der Monoamidoakridine an. Hiernach mufs wohl angenommen werden, dafs ihre Bildung unter Ammoniakabspaltung erfolgt; doch könnte man vorläufig über ihre Constitution nur Vermuthungen äufsern, welche sich vielleicht wieder als irrig erweisen würden. — Auch in diesem Verfahren können die einfachen Benzylidenverbindungen der m-Diamine durch die aus 1 Mol. Benzaldehyd und 2 Mol. m-Diamin entstehenden Tetraamidotriphenyl-, bezw. Tetraamidoditolylphenylmethane — $C_6H_5 . CH[C_6H_3(NH_2)_2]_2$ — ersetzt werden.

Einen für Lederfärberei und Baumwolldruck brauchbaren Farbstoff, das Dioxyditoluakridin



erhält die Firma L. Cassella und Co., Frankfurt a. M.[1]), indem sie 2 Mol. p-Amidokresol ($NH_2 : OH : CH_3 = 1:3:4$) mit 1 Mol. Formaldehyd condensirt und aus dem Condensationsproduct: p-Dioxy-o-diamidoditolylmethan, $C_6H_3 . NH_2^1 . OH^3 . CH_3^4 . CH_2^6 . C_6H_3 . NH_2^1 . OH^3 . CH_3^4$, durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren Ammoniak abspaltet.

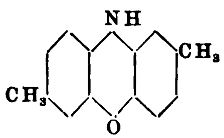
Chinonimidfarbstoffe.

E. Grimaux[2]) erhielt aus den Nitrosoverbindungen der dialkylirten m-Amidophenoläther durch Reduction die entsprechenden Amidoverbindungen, und aus diesen durch Oxydation in Gegenwart von m-Toluylendiamin, α- oder β-Naphtol die oxäthylirten Indamine, Indophenole und Oxazine:

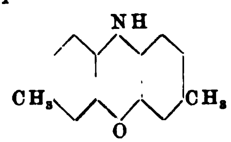
$$N \lessgtr \begin{matrix} C_6H_3 . OC_2H_5 . NR_2 \\ C_6H_2(CH_3) . (NH_2) : NH_2Cl \end{matrix} \qquad N \lessgtr \begin{matrix} C_6H_3 . OC_2H_5 . NR_2 \\ C_{10}H_6 : O \end{matrix}$$

$$N \lessgtr \begin{matrix} C_6H_2 . OC_2H_5 . NR_2 \\ \quad > O \\ C_{10}H_5 = O \end{matrix} .$$

F. Kehrmann[3]) condensirte Homobrenzkatechin, $C_6H_3 . OH^1 . OH^2 . CH_3^4$, mit o-Amino-m-kresol, $C_6H_3 . NH_2^1 . OH^2 . CH_3^4$, und erhielt dadurch die isomeren Dimethylphenoxazine

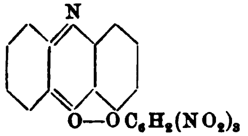


und

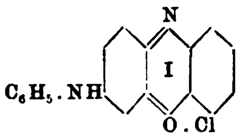


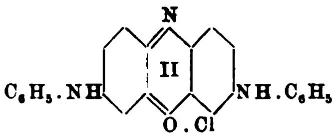
[1]) D. R.-P. 120 466 vom 23. August 1900. — [2]) Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 219. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1623.

Beide geben durch Oxydation die Salze des entsprechenden Dimethylphenazoxoniums. Dieselben bilden besonders charakteristische Pikrate. Auch das einfachste Phenoxazin giebt ein solches:



Es bildet ein ziegelrothes Pulver. In Folge der Reactionsfähigkeit der p-Wasserstoffatome reagirt dieser Körper sehr leicht mit Aminbasen unter Bildung von Oxazinfarbstoffen, welche hiernach als amidirte Azoxoniumkörper aufgefafst werden, z. B.:





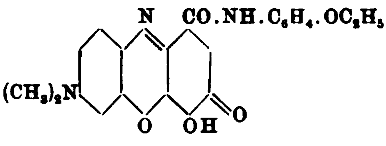
I ist ein fuchsinrother, II ein grünblauer, dem Capriblau ähnlicher Farbstoff.

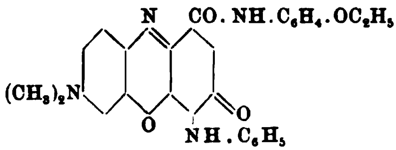
Ein tolylirtes Nilblau

$$N \lessgtr \begin{matrix} C_{10}H_5.NH.C_7H_7 \\ >O \\ C_6H_3{=}N(CH_3)_2Cl \end{matrix}$$

stellten R. Gnehm und E. A. Rübel[1]) dar aus p-Tolyl-α-naphtylamin und Nitrosodimethyl-m-aminophenol, oder aus Meldolablau durch Kochen mit einer alkoholischen p-Toluidinlösung. Der Farbstoff löst sich in Alkohol mit tiefblauer Farbe, welche beim Verdünnen durch Violett in Rosa übergeht. Entsprechend wurde ein homologer Farbstoff dargestellt.

R. Gnehm und A. W. E. Gansser[2]) stellten ferner einige Farbstoffderivate des Gallaminblaus dar. Aus Gallamidophenoläthyläther und Nitrosodimethylanilin erhielten sie den Körper I, welcher mit Anilin das Anilid II liefert:

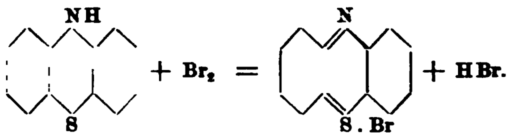




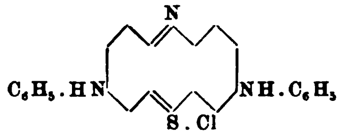
---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 64, 497. — [2]) Ibid. [2] 63, 77.

Für die Auffassung der Thiazinfarbstoffe als Azthioniumverbindungen[1]) ist eine Mittheilung F. Kehrmann's[2]) von Interesse, welcher zeigte, dafs Azthioniumsalze durch gemäfsigte Oxydation des Thiodiphenylamins und analoger Körper mittelst saurer Oxydationsmittel entstehen, z. B.:



Behandelt man die Azthioniumkörper mit Aminbasen, so werden sie, ebenso wie die Azoxonium- und Azoniumkörper substituirt und in Thiazinfarbstoffe verwandelt; so entsteht aus Phenazthionium durch Einwirkung von Anilin ein methylenblauartiger Farbstoff, das Diphenylthionin:



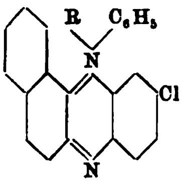
S. Lindenbaum[3]) beschrieb einige Derivate des α,β-Naphtophenazins, Naphteurhodole und dergl., worauf an dieser Stelle nur verwiesen werden kann. (Vergl. Kapitel Organische Chemie.)

O. Fischer[4]) studirte die Reactionen, welche zur Bildung der i-Rosinduline und i-Rosindone führen, und welche in der Einwirkung der aromatischen Nitrosobasen sowie des Nitrosophenols resp. Nitroso-α-naphtols auf β-Alkyl- und Alphylnaphtylamine bestehen. Es ergab sich, dafs die Nitrosotoluidine (z. B. Nitrosomethyl-o- und m-toluidin) sowie Nitroso-o- und m-kresole ebenso leicht mit β-Naphtylaminen (z. B. Methyl- resp. Phenyl-β-Naphtylamin) reagiren wie die Nitrosoaniline oder Nitrosophenol. Dagegen versagen diese Reactionen, wenn in das Molekül der Nitrosoverbindung zwei Alkyle in den Benzolkern, einerlei in welcher Stellung, eintreten, was unzweifelhaft auf sterischer Hinderung beruht.

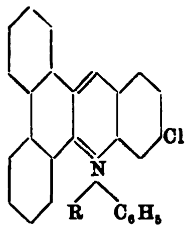
F. Kehrmann hat mit mehreren Mitarbeitern die Chemie der Rosinduline und Flavinduline wieder durch zahlreiche neue Thatsachen bereichert[5]). Insbesondere stellte er eine Anzahl p-ständiger Chlorverbindungen dar, z. B.:

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 9, 410 (1899). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4170. — [3]) Ibid. 34, 1050. — [4]) Ibid. 34, 940. — [5]) Ibid. 34, 1085, 1095, 1102, 1210, 1224, 3092, 3099.

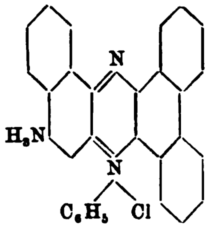


3-Chlorphenyl-i-naphtophenazonium

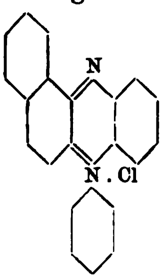


3-Chlorflavindulin

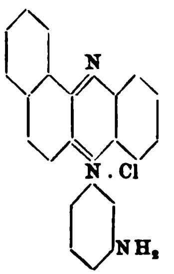
welche ihr Chloratom leicht gegen Aminreste austauschen. — Ferner wurden einige Rosinduline dargestellt, welche einen Naphtalin- und einen Phenanthrenkern enthalten, z. B. das Phenanthrorosindulin [1]):



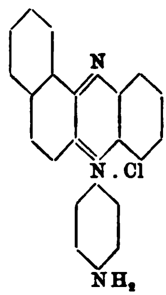
Ein näheres Eingehen auf den Inhalt dieser sehr umfangreichen Arbeiten verbietet der zur Verfügung stehende Raum. Erwähnt sei nur noch, dafs ein 14 und ein 15 Isomeres des Rosindulins dargestellt wurden, deren Beziehung zum Phenylnaphtophenazonium aus den folgenden Formeln ersichtlich ist:



Phenylnaphtophenazonium



i-Rosindulin Nr. 15

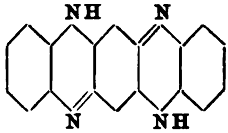


i-Rosindulin Nr. 14.

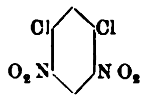
Die spectroskopische Vergleichung dieser drei Körper ergab, dafs die Aminogruppe in p-Stellung zum Azoniumstickstoff eine recht deutliche, die Absorption verstärkende Wirkung auf die weniger brechbaren Strahlen ausübt, während der Einflufs der in m-Stellung befindlichen Aminogruppe fast unmerklich klein ist.

[1]) Vergl. Phenanthronaphtazine, dieses Jahrb. 7, 444 (1897).

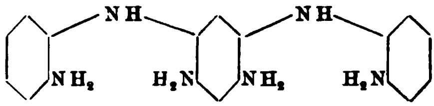
Die Frage nach der Constitution der Fluorindine[1]) ist in diesem Jahre zum Abschlusse gelangt. Gegen die von O. Fischer und E. Hepp aufgestellte Formel des einfachsten Fluorindins



waren von R. Nietzki wiederholt Bedenken ausgesprochen worden. Nun hat derselbe durch eine mit J. Slaboscewicz ausgeführte Synthese die Richtigkeit dieser Formel bestätigt[2]). Das symmetrische Dichlordinitrobenzol

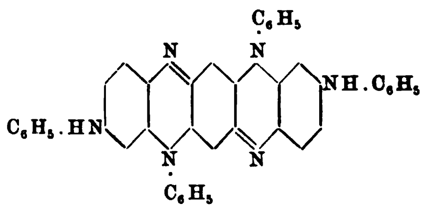


tauscht nach einander je ein Chloratom gegen den Rest des o-Phenylendiamins aus. Das in der zweiten Phase erhaltene Diaminodiphenyldinitro-m-phenylendiamin geht durch Reduction in Diaminodiphenyltetraminobenzol



über. Dieser Körper nun liefert durch Oxydation und gleichzeitige Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak zunächst einen rothen Farbstoff, welcher bei nochmaliger Oxydation und Abspaltung eines zweiten Moleküls Ammoniak quantitativ in das einfachste Fluorindin übergeht.

F. Kehrmann und B. Guggenheim[3]) stellten mittelst Chlor-o-phenylendiamin gechlorte Fluorindine dar, welche durch Austausch der Chloratome gegen Aminester in Anilino-Fluorindine übergeführt wurden, z. B.:



Dieses Dianilinodiphenylfluorindin bildet ein Chlorhydrat, $C_{42}H_{30}N_6$. HCl, welches in Alkohol mit malachitgrüner Farbe löslich ist, und

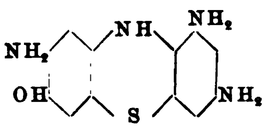
[1]) Siehe dieses Jahrb. 4, 545 ff. (1894); 5, 488 ff. (1895); 6, 473 (1896); 7, 443 f. (1897). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3727. — [3]) Ibid. 34, 1217.

daraus in bronzeglänzenden Blättchen krystallisirt. Die saure Lösung zeigt keine merkliche Fluorescenz; versetzt man sie aber mit Ammoniak, so wird sie prachtvoll blau, und zeigt zinnoberrothe Fluorescenz. Die freie Base bildet dunkelblaue Blättchen; sie löst sich in Aether mit violettblauer Farbe und derartiger Fluorescenz, dafs die bis zur Farblosigkeit bei durchfallendem Lichte verdünnte ätherische Lösung leuchtend roth fluorescirt.

E. Diepolder[1]) stellte einige weitere Derivate der früher von ihm mittelst Methyl-o-aminophenol erhaltenen Azin-Oxazin-, bezw. Azoniumkörper dar[2]), auf welche hiermit verwiesen sei.

Patente. Blaugrüne, beizenfärbende, vermuthlich der Oxazinreihe angehörige Farbstoffe erhält die Badische Anilin- und Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh.[3]) durch Erhitzen auf etwa 100° C. der salzsauren Salze von Nitrosoalkyl-m-amidophenolen in wässeriger verdünnter mineral- oder essigsaurer Lösung bei Gegenwart geeigneter Reductionsmittel (Eisenoxydulsalze oder besser Zinnchlorür). Die so gebildeten Farbstoffe geben mit Metallsalzen sehr beständige Lacke und färben chromgebeizte Wolle und Seide walk- und lichtecht. Die Färbungen auf ungebeizter Wolle lassen sich auch vortheilhaft nachchromiren. Brauchbare Farbstoffe wurden bisher aus Nitrosodimethyl-m-amidophenol, Nitrosodiäthyl-m-amidophenol und Nitrosomonoäthyl-m-amidophenol erhalten.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, stellt eine schwefelhaltige Leukoverbindung in fester Form aus o-p-Diamidophenol her[4]) indem sie das letztere mit Alkalipolysulfiden unter Vermeidung eines Ueberschusses des Sulfides in wässeriger Lösung erhitzt. Ein Sulfidüberschufs würde die Leukoverbindung in Lösung halten und so zu weiter greifender Umsetzung Anlafs geben. Dem Diamidoleukothionolin, das gebildet wird, kommt wahrscheinlich folgende Formel zu:



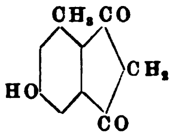
Durch Oxydationsmittel wird dasselbe in das entsprechende Thionolin übergeführt, das mit Alkalien blau gefärbte Salze bildet.

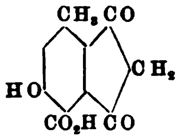
Oxyketonfarbstoffe.

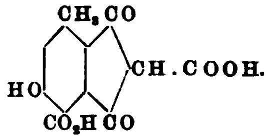
C. Liebermann[5]) hat seine umfassenden Arbeiten, deren Hauptziel die Aufklärung der Carminsäure ist, weiter fortgesetzt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2272. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 8, 446 (1898); 9, 420 (1899). — [3]) D. R.-P. 127 425 vom 15. August 1899. — [4]) D. R.-P. 117 921 vom 14. Februar 1900. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2153.

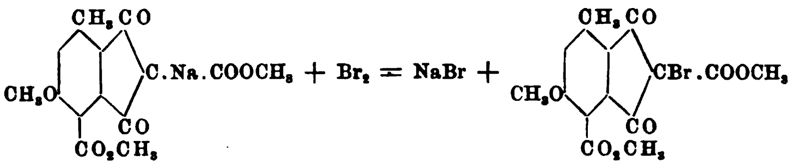
Von den Ergebnissen der neueren, gemeinsam mit J. Landau ausgeführten Untersuchungen, sei hier Folgendes erwähnt. Als Muttersubstanz des im vorigen Jahre [1]) aus dem Ester der Cochenillesäure erhaltenen Methylmethoxydiketohydrindencarbonsäureesters ist die Verbindung I zu betrachten, für welche der Name Carminon in Vorschlag gebracht wird; das Cochenillesäurediketohydrinden selbst (II) ist dann als Carminoncarbonsäure zu bezeichnen:

I. 
Carminon

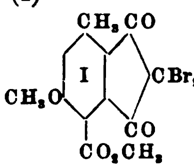
II. 
Carminoncarbonsäure

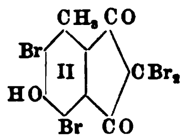
III. 
Carminondicarbonsäure

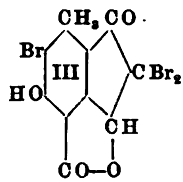
Die Methylmethoxydiketohydrindendicarbonsäure (III) heifst dann Carminondicarbonsäure. In dem Trimethylester dieser Säure ist das Wasserstoffatom der CH-Gruppe durch Natrium ersetzbar, und die Natriumverbindung reagirt mit Halogenen. Von den entstehenden Producten sei hier nur der Bromcarminondicarbonsäuretrimethylester erwähnt, welcher durch Einwirkung von Brom erhalten wurde:



Bei weiterer Bromirung entsteht aus diesem, unter Abspaltung der $COOCH_3$-Gruppe, Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester (I)



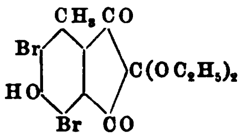

α-Bromcarmin


β-Bromcarmin

eine Verbindung, welche dem α- und β-Bromcarmin (I bezw. II) nahesteht [2]). α-Bromcarmin ist nichts Anderes als Tetrabromcarminon. Der Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester bildet farblose, bei 141 bis 143° schmelzende Nadeln. Die Bromatome werden leicht eliminirt, so durch Wasser; ferner aber auch durch Jodnatrium, aus welchem Jod frei gemacht wird. — Aus α-Brom-

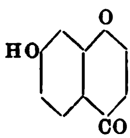
[1]) Siehe dieses Jahrb. 10, 480 (1900). — [2]) Ibid. 7, 448 (1897).

carmin entsteht durch Aufkochen mit Soda neben Bromoform und Dibromoxyhomophtalsäure ein cochenillerother Farbstoff, welcher Wolle braunroth, Chrombeize schwach rosenroth anfärbt. Aus seiner rothen Lösung in Soda wird er durch Mineralsäuren gleichfalls roth gefällt, durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn wird er aber, namentlich bei mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigung, beinahe farblos erhalten. Jedoch löst sich die farblose Substanz in Soda oder schwachem Alkali wieder mit der ersten, intensiv carminrothen Farbe und fällt daraus bei Säurezusatz in den ursprünglichen carminrothen Flocken. Die Natur des Körpers konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, doch geht aus den Analysen hervor, dafs bei seiner Bildung zwei von den vier Bromatomen des α-Bromcarmins, offenbar die der CBr_2-Gruppe, ausgetreten sind. — Dieser leichte Austausch zeigt sich auch bei Umsetzung des α-Bromcarmins mit Alkohol und Silberoxyd, wobei Dibromdiäthoxycarminon

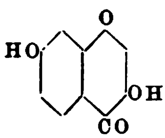


entsteht. Der Körper färbt Wolle schwach gelblich, Beizen nicht.

St. v. Kostanecki hat seine synthetischen Studien in der Chromongruppe[1]) gemeinsam mit A. Rozycki, J. Tambor, L. Paul und L. Lloyd in umfassender Weise fortgesetzt[2]). Von den Ergebnissen interessirt hier besonders die Synthese des 3-Chromons, welches in naher Beziehung zu einem Oxydationsproducte des Brasilins, dem α, 3-Dioxychromon steht:

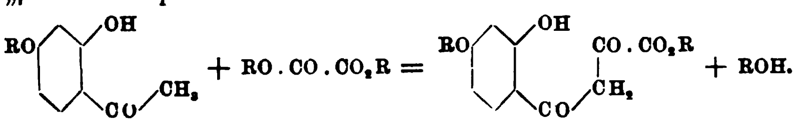


3-Oxychromon



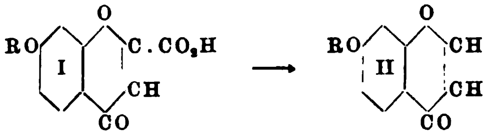
α, 3-Dioxychromon.

Den Ausgang bildete der Resacetophenonmonoäthyläther, welcher sich bei Gegenwart von Natrium mit Aethyloxalat zu einem „β-Diketon“ paaren läfst:



[1]) Siehe dieses Jahrb. 10, 482 (1900). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 102, 1693, 2475, 2942.

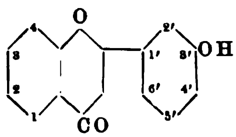
Das so erhaltene β-Diketon geht beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Salzsäure in 3-Aethoxychromon-β-carbonsäure (I) über, welche durch Schmelzen, unter Abspaltung von Kohlensäure 3-Aethoxychromon (II) giebt:



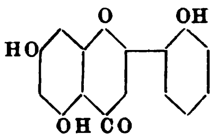
Letzteres läfst sich durch Jodwasserstoffsäure entalkyliren. — Das 3-Oxychromon krystallisirt in weifsen Nädelchen, welche sich in Natronlauge farblos und ohne Fluorescenz lösen. Dagegen zeigt die Lösung in concentrirter Schwefelsäure eine schöne, violettblaue Fluorescenz.

Auch über Flavonderivate[1]) wurde im vergangenen Jahre wieder eifrig gearbeitet.

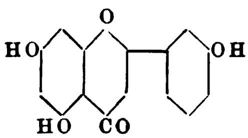
St. v. Kostanecki und seine Mitarbeiter stellten synthetisch dar[2]):



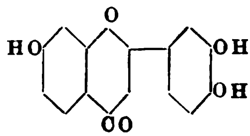
3'-Oxyflavon



1, 3, 2'-Trioxyflavon



1, 3, 3'-Trioxyflavon

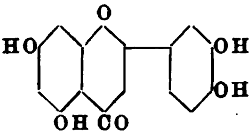


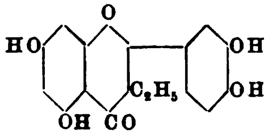
3, 3', 4'-Trioxyflavon

Das 3, 3', 4'-Trioxyflavon löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe; seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, die schwefelsaure Lösung fluorescirt schwach grünlich. 3, 3', 4'-Trioxyflavon färbt Aluminiumbeize lichtgelb. — Im Anschlusse an einige ergänzende Angaben zur Synthese des Luteolins[3]) wird auf die grofse Aehnlichkeit des Digitoflavons[4]) mit dem Luteolin hingewiesen, und die Vermuthung ausgesprochen, dafs beide Körper identisch seien. Diese Vermuthung ist inzwischen durch H. Kiliani und O. Mayer[5]) bestätigt worden. „Die Digitalisblätter enthalten daher Luteolin — 1, 3, 3', 4'-Tetraoxyflavon — und der Name Digitoflavon erscheint jetzt überflüssig."

[1]) Siehe dieses Jahrb. 10, 482 (1900). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 109, 1449, 1454, 1690, 3721. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 10, 483 (1900). — [4]) Ibid. 9, 429 (1899). — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3577.

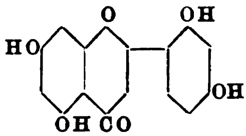
St. v. Kostanecki und A. Rozycki[1]) stellten auch ein α-Aethylluteolin dar:


Luteolin

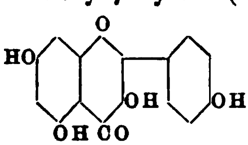

α-Aethylluteolin,

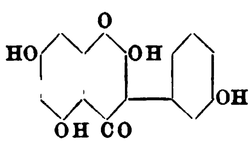
welches Thonerdebeize gelb färbt, aber auffallenderweise schwächer als Luteolin.

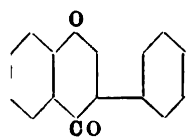
W. R. Dunstan und T. A. Henry[2]) untersuchten das Gift von Lotus arabicus und stellten fest, dafs es ein Blausäure-Glycosid eines gelben Farbstoffes $C_{15}H_{10}O_6$ ist, welcher den Namen Lotoflavin erhielt. Derselbe zerfällt durch Kalischmelze in Phloroglucin und β-Resocylsäure, und wird in Folge dessen als 1, 3, 2′, 4′-Flavon formulirt:



Isomer damit ist das von H. Molisch und G. Goldschmiedt[3]) aus Scutellaria altissima dargestellte Scutellareïn. Der primäre Bestandtheil ist das Scutellarin, $C_{21}H_{20}O_{12}$, anscheinend ein Glycosid, welches aber nicht glatt gespalten werden konnte; dagegen wird es durch Schwefelsäure in Eisessiglösung und nachherige Behandlung mit Wasser in Scutellareïn übergeführt. Dieser Farbstoff liefert beim Schmelzen mit Kali p-Oxybenzoësäure und, wie es scheint, Phloroglucin. Da es von dem Kämpferol (I)[4]) verschieden ist, und dieses dieselben Spaltungsproducte liefert, so glauben die Verfasser, dafs dem Scutellareïn die Formel (II) zukommt, wonach es nicht ein Derivat des Flavons (β-Phenyl-γ-Pyron), sondern eines α-Phenyl-γ-Pyrons (III) wäre:


I. Kämpferol


II. Scutellareïn


III. α-Phenyl-γ-Pyron.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3719. — [2]) Chem. News 84, 26. — [3]) Monatsh. f. Chem. 22, 679. — [4]) Vergl. Kämpferid, Jahrb. 10, 484 (1900).

Ueber Apigenin [1, 3, 4'-Trioxyflavon [1])] handeln zwei Arbeiten von A. Conti und G. Testoni [2]) und von E. Vongerichten [3]), auf welche hiermit verwiesen sei.

Das aus Robinia pseudacacia schon vor längerer Zeit isolirte und früher für ein Glycosid des Quercetins gehaltene Robinin ist von A. G. Perkin [4]) untersucht worden. Der daraus abgespaltene Körper $C_{15}H_{10}O_6$ lieferte in der Kalischmelze Phloroglucin und p-Oxybenzoësäure, und erwies sich als Kämpferol (s. o.). E. Schmidt, welcher das Robinin gleichfalls bearbeitet hat [5]), erhielt bei seiner Spaltung Rhamnose; bezüglich der Zusammensetzung des Glycosids weicht er von der Auffassung Perkins ab. — Das Rutin aus Ruta graveolens ist nach E. Schmidt ein Glycosid des Quercetins; ebenso nach A. G. Perkin das Oxyritrin aus Oxyris compressa.

Die Vorgänge bei der Bildung von Xanthonen hat E. Strohbach [6]) einem eingehenden Studium unterworfen. Für den Ausbau der Xanthonreihe haben zwei Bildungsweisen gröfsere Bedeutung gewonnen: Das Erhitzen der o-Oxycarbonsäuren mit Essigsäureanhydrid (Perkin) und die trockene Destillation der o-Oxycarbonsäurearylester (Seifert, Graebe). Der erste Procefs verläuft wohl ziemlich sicher mit intermediärer Bildung von Salicylid, welches dann weiter unter Abspaltung von Kohlensäure Xanthon liefert:

$$1.\quad 2\,C_6H_4{<}^{OH}_{COOH} - H_2O = C_6H_4{<}^{OCO}_{COO}{>}C_6H_4$$

$$2.\quad C_6H_4{<}^{OCO}_{COO}{>}C_6H_4 = C_6H_4{<}^{CO}_{O}{>}C_6H_4 + CO_2.$$

Bei der zweiten Bildung nahm Seifert auch zuerst Bildung von Salicylid an:

$$2\,C_6H_4{<}^{OH}_{COOC_6H_5} = C_6H_4{<}^{OCO}_{COO}{>}C_6H_4 + 2\,C_6H_5.OH,$$

welches dann im Sinne der obigen Gleichung 2 in Xanthon übergehen sollte. — Demgegenüber sprach Graebe, gestützt auf seine Erfahrungen bei der Bildung gemischter Xanthone die Ansicht aus, dafs die Oxycarbonsäureester — Salole — bei der hohen Temperatur sich in die isomeren Arylsalicylsäuren umlagern, welche dann unter Wasserabspaltung in die Xanthone übergehen. Das dabei frei werdende Wasser verseift einen Theil des noch vorhandenen Esters, die resultirende Salicylsäure aber zerfällt in Phenol und Kohlensäure:

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 10, 482 f. (1900) — [2]) Gazz. chim. ital. 31, I, 73. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 318, 121. — [4]) Proc. Chem. Soc. 17, 87. — [5]) Apoth.-Ztg. 16, 357. — [6]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4136.

$$1.\quad C_6H_4<^{OH}_{COOC_6H_5} \;=\; C_6H_4<^{O.C_6H_5}_{COOH}$$

$$2.\quad C_6H_4<^{OC_6H_5}_{COOH} \;=\; C_6H_4<^{O}_{CO}>C_6H_4 + H_2O$$

$$3.\quad C_6H_4<^{OH}_{COOC_6H_5} + H_2O \;=\; 2\,C_6H_5.OH + CO_2.$$

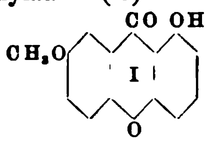
Bei der Darstellung eines Xanthons durch Destillation des β-Oxy-naphtoësäurephenylesters wurden nun nicht, wie nach Graebe's Theorie zu erwarten war, Phenonaphtoxanthon erhalten, sondern γ-Dinaphtoxanthon:

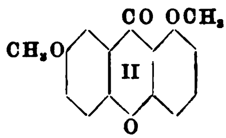
$$C_{10}H_6<^{O}_{CO}>C_{10}H_6.$$

Verfasser schlofs hieraus, dafs die Reaction im Sinne der Seifert-schen Erklärung verlaufen war. Das Studium einer Reihe ähnlicher Fälle führte ihn zu dem Ergebnifs, „dafs die Xanthonsynthese nicht immer nach der von Graebe begründeten Bildungstheorie erfolgt, sondern dafs sie in speciellen Fällen auch nach der Seifert'schen Annahme vor sich geht“. — Es wurden schliefslich gewisse den Verlauf der Umsetzung beherrschende Regelmäfsigkeiten festgestellt, worauf hier aber nur verwiesen werden kann.

C. Graebe hat seine im vorigen Jahre schon vorläufig mitgetheilte Arbeit über Euxanthinsäure [1]) gemeinsam mit R. H. Aders und J. Heyer ausführlich publicirt [2]). Eine neue Analyse des Indischgelb oder Piuri ergab 40 Proc. Euxanthinsäure, 28 Proc. Euxanthon, 3,24 Proc. Magnesium, 2,89 Proc. Calcium, 3,72 Proc. Kieselsäure, 3,70 Proc. Thonerde. Es werden dann die schon früher erwähnten Salze, sowie einige Ester beschrieben.

In einer zweiten Mittheilung besprechen C. Graebe und R. H. Aders [3]) die Methylirung des Euxanthons. Bekanntlich bildet dasselbe leicht den Monomethyläther (I), aber nur schwer den Dimethyläther (II):



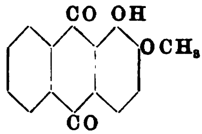


Die Verfasser haben nun gefunden, dafs bei Anwendung von Methylsulfat neben dem Monoäther zugleich der Diäther entsteht, und dafs der letztere besonders leicht aus dem Natriumsalze des Monoäthers durch Umsetzung mit Methylsulfat erhalten werden kann.

Auf dem Anthrachinongebiete ist zunächst zu erwähnen, dafs J. Möller [4]) o-Nitroanthrachinon und 1,5-Dinitroanthrachinon

[1]) Siehe dieses Jahrb. 10, 485 (1900). — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 318, 345. — [3]) Ibid. 318, 365. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 7, 741, 797.

durch elektrolytische Reduction in o-Amidoanthrachinon und 1,5-Diamidoanthrachinon übergeführt hat. (Vergl. Kapitel Organische Chemie.) — Ferner dafs C. Graebe und R. H. Aders[1]) aus Alizarinnatrium mittelst Methylsulfat den 2-Methyläther des Alizarins



erhielten, während es nicht gelang, das Natriumsalz des Methyläthers mit Jodmethyl oder Methylsulfat in den Dimethyläther überzuführen.

M. Bamberger und A. Praetorius[2]) fanden, dafs alkalische Lösungen von Anthragallol (1,2,3-Trioxyanthrachinon) beim Durchleiten von Luft zersetzt werden, unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und eines schwefelgelben Körpers $C_{12}H_{10}O_5$, welcher ein Silbersalz, $C_{12}H_8O_5Ag_2$, und einen Methyläther, $C_{12}H_9O_5 . CH_3$, liefert.

M. Bamberger und F. Böck[3]) haben ihre Untersuchungen über die Nitroverbindungen des Anthragallols[4]) fortgesetzt. Sie glauben, dafs die Bildung des ψ-Nitroanthragallols durch Eintritt des gesammten Salpetersäuremoleküls erfolgt:

$$C_6H_4\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C_6(OH)_3 . N{\diagup H \atop {\langle OH \atop {\diagdown O \atop \diagdown O}>}}$$

und dafs dann durch Wasserabspaltung die stabilen Nitroverbindungen entstehen. — Durch Methylirung des Anthragallols mittelst Methylsulfat erhielten sie einen Anthragalloldimethyläther, $C_{14}H_5O_2 . OH(OCH_3)_2$.

A. Haller und A. Guyot[5]) haben die im vorigen Jahre[6]) durch Patente der Soc. anon. des mat. col. et prod. chim. de St. Denis bekannt gewordenen Synthesen von Dialkylamidoanthrachinonen ausführlicher beschrieben. Da über die Umsetzungen selbst schon berichtet wurde, so genügen hier einige Ergänzungen. Die Diäthylamidooxyanthrachinonsulfosäure

$$C_6H_4<{CO \atop CO}>C_6H . OH . N(C_2H_5)_2 . SO_3H$$

bildet kleine, kupferglänzende Nädelchen, welche in Wasser leicht, in organischen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Beim Ver-

---

[1]) Lieb. Ann. 318, 365. — [2]) Monatsh. f. Chem. 22, 587. — [3]) Ibid. 22, 717, 732. — [4]) Siehe dieses Jahrb. 7, 458 (1897). — [5]) Bull. soc. chim. Paris [3] 25, 205. — [6]) Siehe dieses Jahrb. 10, 490 f. (1900).

schmelzen mit Aetzkali giebt sie Diäthylamidodioxyanthrachinon

$$C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H(OH)_2 . N(C_2H_5)_2,$$

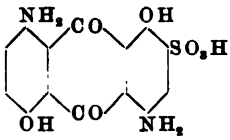
welches aus Toluol in schwarzvioletten Nadeln, aus Weingeist in rothen, 1 Mol. H_2O enthaltenden Nadeln anschiefst. — Die Dimethylamidooxyanthrachinonsulfosäure und ihre Salze sind schwer rein darzustellen.

Patente. Das „Naphtazarin-Zwischenproduct" [1]) führt die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. [2]) durch Behandlung mit Anilin oder dessen Homologen, in Gegenwart ihrer Chlorhydrate, in die entsprechenden Anilide über, welche durch Sulfiren grüne Säurefarbstoffe für Wolle liefern. Wird das Erhitzen des Zwischenproductes mit Anilin und Anilinchlorhydrat längere Zeit fortgesetzt und das Endproduct nach seiner Isolirung sulfirt, so entsteht ein sehr licht- und walkechter blaugrauer Säurefarbstoff.

Ein dem Naphtazarinzwischenproduct nahestehendes, aluminiumgebeizte Wolle blau, chromirte Wolle grünblau färbendes Product erhalten die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld [3]) aus 1,5-Dinitronaphtalin-3,6-disulfosäure, indem sie in die schwefelsaure Lösung dieser Säure Schwefelsesquioxyd — Auflösung von Schwefelblumen in rauchender Schwefelsäure — eintragen und längere Zeit auf 50° erwärmen.

Aus der reichhaltigen Patentliteratur über Oxyanthrachinonderivate sei hier das Folgende erwähnt.

Die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld erhalten die p-Diamidoanthrarufinsulfosäure [4])



aus p-Diamidoanthrarufin durch Sulfurirung mittelst Oleum bis zu 30 Proc. SO_3-Gehalt. Da nun aber Schwefeltrioxyd dem Anthrarufin gegenüber als starkes Oxydationsmittel wirkt, so gelingt die Sulfurirung nur unter Zusatz von Borsäure zum Oleum, welche eine Oxydation verhindert bezw. auf ein Minimum herabsetzt. Die p-Diamidoanthrarufinsulfosäure stellt einen blauen Farbstoff dar, welcher Wolle in saurem Bade sehr lebhaft und lichtecht blau anfärbt, auch lackbildende Eigenschaften besitzt.

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 9, 425 (1899); 10, 486 (1900). — [2]) D. R.-P. 118 078 vom 27. April 1899; 125 574 vom 6. October 1899. — [3]) D. R.-P. 126 198 vom 15. September 1900. — [4]) D. R.-P. 117 892 vom 6. Mai 1897.

Nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.[1]) werden violette bis blaue Farbstoffe für gebeizte (chromirte) wie reine Wolle erhalten, indem man die Halogenmonoamidoanthrachinonsulfosäuren des D. R.-P. 114 262 [2]) mit aromatischen Aminen (durch Erhitzen) condensirt. Als erstere finden Verwendung Brom-α- und -β-Amidoanthrachinonsulfosäure (letztere sowohl rein, als im Gemisch mit der α-Amidosäure). Als Amine werden Anilin und Homologe verwendet.

Dieselbe Firma erhält aus Diamidoanthrachinon ebenfalls blaue Farbstoffe der Anthracenreihe [3]). Zu dem Zwecke wird 1,5-Diamidoanthrachinon (oder auch rohes Diamidoanthrachinon) in Eisessig-Suspension chlorirt, wobei das Tetrachlor-Substitutionsproduct erhalten werden dürfte, welches befähigt ist, mit aromatischen Aminen Farbkörper zu liefern, die sulfurirt werthvolle Farbstoffe geben.

Die Säurefarbstoffe des Patentes Nr. 112 115 der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld [4]), welche aus Amido- und Amidooxyanthrachinonen sowie deren Sulfosäuren durch Behandlung mit Formaldehyd und schwefliger Säure bezw. deren Salzen gebildet werden und Wolle in saurem Bade in bläulichrothen Tönen anfärben, lassen sich, nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. [5]), durch Behandlung mit Halogenen bezw. Halogen entwickelnden Substanzen in Halogenderivate überführen, wodurch die Nuance der Farbstoffe von bläulichroth in orangeroth verändert wird. Durch Condensation dieser Farbstoffe mit aromatischen Aminen und nachträgliche Sulfurirung der Condensationsproducte [6]) werden alsdann blaue bis blaugrüne Farbstoffe erhalten, welche ungebeizte und chromirte Wolle in saurem Bade sehr echt anfärben.

Die durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Reductionsmitteln und Borsäure auf Dinitroanthrachinone entstehenden blauen Beizenfarbstoffe — „Anthracenblau“ —, welche wesentlich aus Penta- und Hexaoxyanthrachinonen bestehen [7]), entsprechen hinsichtlich der Walkechtheit nicht vollkommen den berechtigten Ansprüchen. Diesen Farbstoffen, sowie dem ihnen nahestehenden Brillant-Alizarincyanin 3 G der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld wird nach einem Patente der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. [8]) eine gröfsere Walkechtheit zu Theil, wenn sie der gleichzeitigen Einwirkung von Ammoniak und nicht flüch-

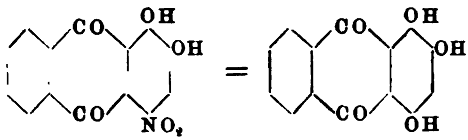
---

[1]) D. R.-P. 119 362 vom 22. Februar 1900. — [2]) Siehe dieses Jahrb. **10**, 490 (1900). — [3]) D. R.-P. 120 898 vom 2. April 1899. — [4]) Siehe dieses Jahrb. **10**, 494 (1900). — [5]) D. R.-P. 120 265 vom 30. März 1901. — [6]) D. R.-P. 120 266 vom 13. April 1900. — [7]) Siehe dieses Jahrb. **3**, 506 (1893); **4**, 560 (1894); **7**, 458 (1897). — [8]) D. R.-P. 119 959 vom 9. Juni 1899.

tigen Aetzalkalien in geschlossenen Gefäſsen bei erhöhter Temperatur unterworfen werden. Wie aus einem ferneren Patente derselben Firma [1]) hervorgeht, genügt in den meisten Fällen auch die Behandlung mit fixen Aetzalkalien unter Druck und erhöhter Temperatur allein, um sie walkechter zu machen.

Die Höchster Farbwerke stellen blaue saure Wollfarbstoffe aus alkylirten Diamidodioxyanthrachinonen durch Sulfurirung der letzteren dar [2]). Es kommen hier in Frage das methylirte Diamidoanthrarufin und das methylirte Diamidochrysazin. Dieselben geben mit Oleum sulfurirt Gemische von Mono- und Disulfosäuren. Beim Eintragen des Sulfurirungsproductes in Wasser scheiden sich die Monosulfosäuren als wasserunlöslich aus; die Disulfosäuren bleiben in Lösung und können ausgesalzen werden. Da die tinctoriellen Eigenschaften dieser Producte jedoch annähernd die gleichen sind, ist eine Trennung unnöthig.

Ein verbessertes Verfahren zur Ueberführung von Nitroanthrachinonderivaten in die entsprechenden Oxyderivate bringen die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld [3]). H. Caro [4]) hat bereits aus α-Nitroalizarin durch Erwärmen mit Vitriolöl Purpurin



α-Nitroalizarin Purpurin

erhalten, doch verläuft die Reaction sehr wenig glatt. Es wurde nun gefunden, daſs dieselbe bei Zusatz von Borsäure zur Schwefelsäure weit glatter von Statten geht, besonders bei den Körpern, welche die Nitrogruppe in der Parastelle zu einer der vorhandenen Hydroxylgruppen enthalten; in den meisten Fällen erfolgt die Umsetzung überhaupt nur in Gegenwart der Borsäure. So wurde z. B. aus p-Dinitroanthrarufin zuerst 1, 4, 5, 8-Nitrotrioxyanthrachinon, und bei höherer Temperatur 1, 4, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon erhalten; aus 1, 4-Nitrooxyanthrachinon entsteht Chinizarin, aus α-Nitroalizarinbordeaux Alizarinpentacyanin (Pentaoxyanthrachinon) u. s. f.

In einem früheren Patente der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer und Co. in Elberfeld [5]) war die Herstellung von grünen Wollfarbstoffen beschrieben, welche aus Bromanthrachinonen durch Condensation mit primären aromatischen Basen, z. B. Anilin, o-

[1]) D. R.-P. 120 622 vom 10. Juni 1899. — [2]) D. R.-P. 125 576 vom 23. März 1900. — [3]) D. R.-P. 125 579 vom 12. August 1900. — [4]) Liebig's Ann. d. Chem. **201**, 353. — [5]) D. R.-P. 107 730 vom 21. October 1898; siehe dieses Jahrb. **10**, 492 (1900).

und p-Toluidin u. s. w., und Sulfurirung der wasserunlöslichen Condensationsproducte erhalten werden können. Dies Verfahren ist nun dahin erweitert, dafs an Stelle der Bromanthrachinone hier 1,4-Dichloranthrachinon [1]) oder die nach Patent Nr. 115048 erhältlichen Halogensubstitutionsproducte des α-Amidoanthrachinon und dessen Alphylderivate [2]) oder 1,4-Nitrohalogenanthrachinone, z. B. p-Nitrochlor- und p-Nitrobromanthrachinon [3]), Verwendung finden können zur Erzeugung grüner saurer Wollfarbstoffe.

Indigo.

Der synthetische Indigo gewinnt dem Naturproducte gegenüber immer mehr an Terrain; die Production des letzteren geht sichtlich zurück. Nach einer Mittheilung der indischen Regierung ist der Export von Indigo aus den Provinzen Calcutta und Madras von 17242000 £ im Jahre 1895 bis 1896 auf 9777900 £ im Jahre 1899 bis 1900, also um etwa 43 Proc., gefallen [4]). Eine weitere Bewegung in derselben Richtung wird sich in Folge einer Verfügung der preufsischen Heeresverwaltung vollziehen, wonach künftig die Proben für die Herstellung der blauen Militärtuche ausschliefslich mit synthetischem Indigo gefärbt werden sollen.

W. Vaubel [5]) zieht aus kryoskopischen Bestimmungen den Schlufs, dafs Indigblau und Indigroth im festen Zustande (?), sowie in p-Toluidinlösung das der Formel $(C_{16}H_{10}N_2O_2)_2$ entsprechende Molekulargewicht besitzen, während das Molekulargewicht des Indigblau in Anilinlösung und im Gaszustande normal ist. Er hat ferner bei der Reduction des Indigblaus in Gegenwart von Alkohol die Bildung einer rothen Lösung beobachtet, in welcher er ein Zwischenproduct bezw. eine neue Hydroverbindung des Indigblaus vermuthet.

Um die früher von ihm vertretene Ansicht zu stützen, wonach der Indigo in der Zinkstaubküpe nicht durch nascirenden Wasserstoff, sondern durch das Metall reducirt wird [6]), hat A. Binz [7]) das Verhalten des in siedendem Naphtalin gelösten Farbstoffes gegen Zinkstaub untersucht, wobei gleichfalls Reduction erfolgte. — F. Haber [8]) bemerkt dem gegenüber, dafs die Reaction von Zink und Indigo in einem wasserfreien Medium nichts für den Verlauf der Reaction in einem ionisirenden Medium beweist.

W. Manchot u. J. Herzog [9]) studirten den umgekehrten Vorgang der Oxydation des Indigweifs zu Indigblau. Schönbein

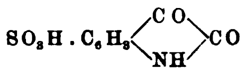
[1]) D. R.-P. 125698 vom 29. Juli 1900. — [2]) D. R.-P. 126392 vom 23. September 1899. — [3]) D. R.-P. 126803 vom 9. September 1900. — [4]) J. M. Matthews, Journ. Soc. Chem. Ind. 20, 551. — [5]) Chem.-Zeitg. 25, 725; Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 892. — [6]) Siehe dieses Jahrb. 9, 452 (1899). — [7]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 63, 497. — [8]) Ibid. 64, 289. — [9]) Liebig's Ann. d. Chem. 316, 318.

hatte schon 1860 beobachtet, daſs hierbei Wasserstoffsuperoxyd auftritt, aber dessen Menge nicht bestimmt. Dies haben die Verfasser nun gethan, um festzustellen, ob es sich um eine Haupt- oder Nebenreaction handelt. Der Versuch entschied im ersteren Sinne: auf 1 Mol. verbrauchten Sauerstoff wird 1 Atom activirt, bezw. 1 Mol. Wasserstoffhyperoxyd gebildet:

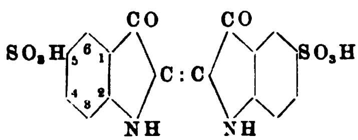
$$C_{16}H_{12}O_2N_2 + O_2 = C_{16}H_{10}O_2N_2 + H_2O_2.$$

Die Oxydation erfolgte in diesem Falle bei Gegenwart von Barytwasser. Verwendet man Alkalien, deren Superoxyde löslich sind, so tritt eine secundäre Reaction auf, nämlich die Einwirkung des entstandenen Superoxydes auf noch vorhandenes Indigweiſs. Daneben macht sich noch eine beschleunigende Wirkung des Alkalis auf die Sauerstoffabsorption geltend, welche als katalytisch betrachtet wird. — Diese Feststellungen sind von Interesse für diejenigen Methoden der Indigobestimmung, bei welchen aus dem Volumen des von einer Küpe absorbirten Sauerstoffs auf die Menge des Farbstoffs geschlossen wird.

J. Vorländer und Ph. Schubart[1]) haben die Constitution des Indigokarmins festgestellt. Zur Beurtheilung derselben lag bisher nur eine Beobachtung von G. und A. Schlieper[2]) vor, welche durch Oxydation des Indigokarmins Isatinmonosulfosäure:



erhalten hatten, woraus für die Disulfosäure des Indigblaus die Vertheilung der Sulfogruppen auf die beiden Hälften des Moleküls folgt. Die nähere Stellung derselben war aber nicht bekannt. Die Verfasser stellten deshalb mittelst 1, 2, 4- und 1, 2, 5-Amidotoluolsulfosäure die entsprechenden o-Tolylglycinsulfosäuren dar und führten diese in die Farbstoffe über. Das Ergebniſs war, daſs die 1, 2, 5-Disulfosäure mit Indigokarmin identisch ist und daſs daher letzterem die Formel:



zuzuschreiben ist. Die Absorptionsspectren der beiden Farbstoffe sind merklich verschieden: die Lösung des 1, 2, 5-Salzes läſst, in

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1860. — [2]) Liebig's Ann. d. Chem. 120, 1 (1861).

vollkommener Uebereinstimmung mit Indigokarmin, das Roth zwischen B und C fast ungeschwächt hindurch; die Lösung des 1, 2, 4-Salzes absorbirt dagegen den gröfsten Theil des Roth. Dem entsprechend erscheint auch die Lösung des 1, 2, 4-Salzes grünlicher blau als die des Indigokarmins.

In den Samen und Blättern von Indigofera tinctoria und von Polygonum tinctorium fand U. Suzuki [1]) reichliche Mengen organischer Eisenverbindungen.

Die Gewinnung des natürlichen Indigos könnte nach der Ansicht W. Gallenkamp's [2]) bedeutend verbessert werden. Die jetzt übliche Gährung — bei welcher, wie Verfasser gefunden, aufser Kohlensäure auch Wasserstoff auftritt — erklärt er für überflüssig, ja selbst schädlich (?) und empfiehlt directe Extraction der Blätter in Diffuseuren analog denen der Zuckerfabriken. Dabei soll das Indikan in Lösung gehen, welches dann durch eine diastatische Wirkung in den Schlagkufen gespalten würde.

Zur Indigosynthese liegt eine Studie von H. Erdmann und E. Kohner über Umwandlung von Anthranilsäurederivaten in Indigo vor [3]). Sie erhielten durch Einwirkung von Formaldehyd und nascirender Blausäure auf Anthranilsäure in Eisessiglösung Anthranilidoacetonitril:

$$C_6H_4{<}{}^{COOH}_{NH_2} + HCN + CH_2O = C_6H_4{<}{}^{COOH}_{NH\,.\,CH_2\,.\,CN} + H_2O,$$

dessen Derivate $C_6H_4(COOR).NAc.CH_2.CN$ [4]) liefern, mit schmelzendem Kali schon unter 200° gelbe Salze, welche durch den Sauerstoff der Luft in Indigo übergeführt werden.

J. Vorländer und B. Drescher [5]) studirten die Acylderivate der Indoxylsäure des Indoxyls und des Indigweifs. Die letzteren erhielten sie durch Schütteln von Indigoküpe mit Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureester u. s. w. in fast quantitativer Ausbeute. Das in Alkali unlösliche Diacetindigweifs [6]) bildet weifse Nadeln, welche sich gegen 205° violett färben und zwischen 215 und 230° unter Zersetzung schmelzen. Durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird es in Tetraacetindigweifs [7]) verwandelt. Die Constitution dieser Verbindungen ist auch heute noch nicht sicher festgestellt.

Ueber einen „aliphatischen Indigo" wurde schon an anderer Stelle (S. 391) berichtet.

Patente. Wie im vorigen Jahre berichtet [8]), geht das nach

---

[1]) Bull. of the Coll. of Agric. Tokio, 4, 260; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 892. — [2]) Chem.-Zeitg. 25, 197. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. [2], 63, 385, 392. — [4]) R = Alkyl, Ac = Acyl. — [5]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1854. — [6]) Vergl. dieses Jahrb. 1, 496 ff. (1891). — [7]) Ibid. 1, 496 ff. (1891). — [8]) Ibid. 10, 498 (1900).

der Sandmeyer'schen Methode aus salzsaurem Hydroxylamin, Wasser, Anilin und Chloralhydrat gebildete i-Nitrosoäthenyldiphenylamidin durch Digestion mit concentrirter Schwefelsäure in α-Isatinanilid über, welches durch Reduction z. B. mittelst Schwefelammon unter Abspaltung von Anilin in Indigo übergeführt werden kann. Wird die Reduction des α-Isatinanilids nun unter Zusatz gewisser Mengen fertig gebildeten Isatins ausgeführt, so gelingt, wie J. R. Geigy u. Co. in Basel gefunden haben [1]), eine gleichzeitige Bildung von Indirubin, welches zur Nuancirung des Indigos dienen kann. Nach einem patentirten Verfahren [2]) der Chemischen Fabrik von Heyden A.-G. Radebeul b. Dresden gelangt man zum Indigo, wenn man die Salze der sauren Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid erhitzt und das entstehende Reactionsproduct mit wässerigen Lösungen von Alkalien und Luft oder anderen Oxydationsmitteln behandelt. Wahrscheinlich entsteht zunächst Indoxyl oder acetylirtes Indoxyl als Zwischenproduct, welches nicht isolirt zu werden braucht. Zur Darstellung des Indigos erhitzt man das trockene Natronsalz der Formel:

$$C_2H_5OOC . C_6H_4 . NH . CH_2 . COONa$$

oder

$$NaOOC . C_6H_4 . NH . CH_2 . COOC_2H_5$$

mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kurze Zeit, destillirt das Essigsäureanhydrid am besten unter vermindertem Druck ab und erwärmt den Rückstand mit wässeriger verdünnter Natronlauge. Beim Durchleiten von Luft scheidet sich der Indigo ab. An Stelle des Monoesters des Anthranilglycins kann man in die Reaction auch Monoester substituirter Anthranilglycine einführen und gelangt so zu substituirten Indigos.

H. Erdmann hat sein oben (S. 430) erwähntes Verfahren zur Ueberführung von Anthranilderivaten in Indigo patentirt erhalten [3]). Aus der Patentschrift ist noch zu entnehmen, daſs das Anthranilidoacetonitril:

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH . CH_2 . CN\end{matrix}$$

zwei reactionsfähige Wasserstoffatome enthält, von denen das eine durch Metall, das andere durch Säurereste ersetzbar ist. Soll eine glatte Umsetzung des Anthranilidoacetonitrils in Indigo erfolgen, so sind diese beiden Wasserstoffe vor der Condensation durch je ein Alkyl und einen Säurerest zu ersetzen. Zu dem Zweck führt man das Anthranilidoacetonitril durch Behandlung mit Methylsulfat in Methyl-

[1]) D. R.-P. 119 280 vom 18. Juli 1899. — [2]) D. R.-P. 120 321 vom 30. März 1899. — [3]) D. R.-P. 123 695 vom 9. September 1900.

alkohollösung in Anthranilidoacetonitrilmethylester (Schmelzp. 106,5°) und diesen mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in den Acetanthranilidoacetonitrilmethylester (Schmelzp. 83°) über. Letzterer wird in geschmolzenem Naphtalin gelöst, und die Schmelze längere Zeit mit Aetzkali auf 150 bis 170° C. erhitzt. Darauf entfernt man aus der Schmelze das Naphtalin mit Wasserdampf und leitet Luft ein, wobei sich Indigblau abscheidet.

Die Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning in Höchst a. M.[1]) stellen Indigo und seine an Stickstoff alkylirten Derivate dar, indem sie o-Chlor- bezw. o-Brombenzoësäure und Glykokoll mit überschüssigem Aetzkali schmelzen, die orangegelb gefärbte Schmelze unter gewissen Vorsichtsmafsregeln in Wasser lösen und Luft einleiten, wobei Indigo sich abscheidet. Verwendet man an Stelle des Glykokolls dessen am Stickstoff alkylirte Derivate (Methyl- bezw. Aethylglykokoll), so erhält man Dimethyl- bezw. Diäthylindigo.

Der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. ist es gelungen, das Indigweifs in eine luftbeständige Form überzuführen[2]). Bei Einwirkung von Formaldehyd auf Indigweifs in neutraler Lösung bezw. Suspension bildet sich eine Verbindung des Formaldehyds mit dem Indigweifs, die sich leicht wieder in Indigweifs bezw. dessen Salze zurückverwandeln läfst und sich so zur Erzeugung von Indigo auf der Faser, besonders beim Zeugdruck eignet.

Aehnliche luftbeständige Verbindungen des Indigweifs erhält die gleiche Firma[3]) durch Einwirkung von Phosgen, bezw. Chlorkohlensäureester auf die Salze des Indigweifs. Diese Kohlensäurederivate des Indigweifs zerfallen durch verseifende Mittel (z. B. verdünnte Natronlauge) wieder in Indigweifs bezw. dessen Salze.

D. Vorländer und B. Drescher erhielten auf die schon oben (S. 430) erwähnte Darstellung von Diacetindigweifs ein Patent[4]).

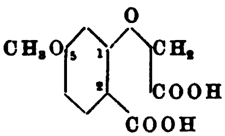
Ein interessantes Verfahren zur Ueberführung von Indigoleukoverbindungen in Indigblau hat die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. aufgefunden[5]). Schwefel zeigt nämlich die Eigenschaft, Indoxyl, Indoxylsäure und Indigweifs sowohl in neutraler, als schwach alkalischer Suspension bezw. Lösung in Indigblau überzuführen. Diese Reaction kann sowohl aufserhalb wie auf der Faser vorgenommen werden und ist auch in der Küpenfärberei verwendbar, da vegetabilische wie animalische Fasern die Eigenschaft besitzen, Schwefel mechanisch zu fixiren.

---

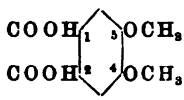
[1]) D. R.-P. 120900 vom 3. Juli 1900. — [2]) D. R.-P. 120318 vom 8. October 1899. — [3]) D. R.-P. 121866 vom 8. October 1899. — [4]) D. R.-P. 126799 vom 23. März 1901. — [5]) D. R.-P. 122739 v. 9. November 1900.

Farbstoffe unbekannter Constitution.

W. H. Perkin jun. hat seine im vorigen Jahre ausgesprochenen Ansichten über die Constitution des Brasilins und Hämatoxylins [1]) durch weitere Experimentaluntersuchungen eingehender begründet [2]). Die gemeinsam mit A. W. Gilbody und J. Yates ausgeführte Oxydation des Trimethylbrasilins mittelst Permanganat lieferte neben Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure: 1. Brasilsäure, $C_{12}H_{12}O_6$; 2. Brasilinsäure, $C_{19}H_{18}O_9$; 3. 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure, $C_{10}H_{10}O_6$ (I) und 4. m-Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$ (II):

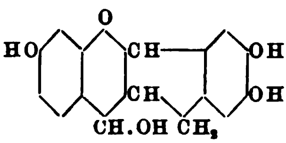
I. 

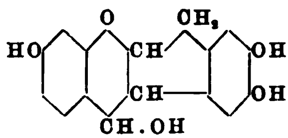
2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure.

II. 

m-Hemipinsäure (4, 5-Dimethoxyphtalsäure).

Die Constitution von I hat Verfasser früher durch Synthese bewiesen [3]). — Aus der Bildung der m-Hemipinsäure und der 2-Carboxy-5-methoxyphenoxyessigsäure folgerte Verfasser, daſs die Constitution des Brasilins durch eine der beiden folgenden Formeln auszudrücken ist:

I. 

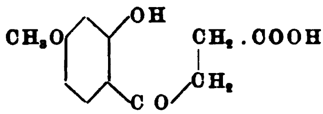
II. 

Ein näheres Studium der Brasilsäure führte ihn dann zur Annahme der Formel I. Diese Säure, welche nur mit einer Ausbeute von 0,7 Proc. entsteht, ist einbasisch, enthält eine Methoxylgruppe und giebt ein Oxim. Natriumamalgam führt sie in das Lacton einer Dihydrobrasilsäure, $C_{12}H_{12}O_5$, über; durch Erwärmen mit Schwefelsäure liefert sie Dehydrobrasilsäure, $C_{12}H_{10}O_5$. Diese wird durch Permanganat zu Methoxysalicylsäure, $CH_3O.C_6H_3.OH.COOH$, oxydirt. Auch die Dehydrobrasilsäure bildet ein Oxim, sie enthält daher, ebenso wie die Brasilsäure, eine CO-Gruppe. Durch Behandlung mit Barytwasser zersetzt sie sich

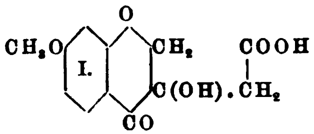
---

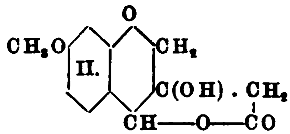
[1]) Dieses Jahrb. 10, 502 (1900). — [2]) Journ. Chem. Soc. London 79, 1396; Proc. Chem. Soc. 17, 257. — [3]) Proc. Chem. Soc. 16, 105.

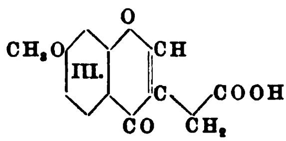
in Ameisensäure und eine Säure $C_{11}H_{12}O_5$, welche auf synthetischem Wege als 2-Oxy-4-methoxybenzoylbuttersäure:



erkannt wurde. — Für die Brasilsäure (I), das Lacton der Dihydrobrasilsäure (II) und die Dehydrobrasilsäure (III) werden hieraus die Formeln:

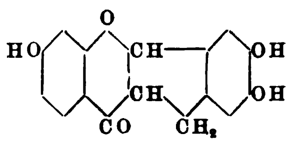






gefolgert und weiter für das Brasilin selbst die obige Formel (I).

Das Brasilin ist in reinem Zustande farblos, giebt aber intensiv rothe Alkalilösungen. Durch Oxydation geht es in das an sich intensiv gefärbte Brasileïn über, welches den eigentlichen Farbstoff des Rothholzes darstellt. Wenn die Perkin'sche Brasilinformel richtig ist, so dürfte dem Brasileïn die Formel:



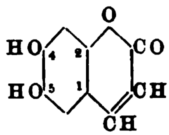
zukommen. Es würde hiernach den Flavonderivaten sehr nahe stehen und künftig unter die Oxyketonfarbstoffe einzureihen sein. Dasselbe würde dann für das Hämateïn gelten, welches sich von dem Brasileïn nur durch das Plus von einem Sauerstoffatom unterscheidet. Brasilin und Hämatoxylin selbst sind dann Leukokörper.

Mit dem Brasileïn selbst beschäftigten sich J. Herzig und J. Pollak[1]). Die Zahl der in ihm enthaltenen Hydroxylgruppen konnte durch directe Acetylirung nicht bestimmt werden, da hierbei nur ein amorphes Product erhalten wurde. Die Acetylirung

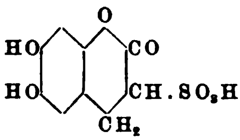
[1]) Monatsh. f. Chem. 22, 207.

nach vorangehender Reduction mit Zinkstaub und Eisessig ergab ein Tetraacetat $C_{16}H_8(OC_2H_3O)_4$ [oder $C_{16}H_{10}(OC_2H_3O)_4$], dessen Grundsubstanz nicht erhalten werden konnte. Brasilin selbst giebt bei gleicher Behandlung das bekannte Tetraacetylbrasilin.

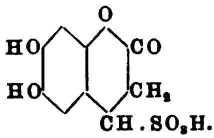
Aus der Bisulfitverbindung des Aesculetins hat vor langer Zeit Rochleder durch Einwirkung von Ammoniakdämpfen einen Farbstoff erhalten, welcher sich durch die schöne Fluorescenz seiner Lösungen auszeichnet und dem der Entdecker wegen einer gewissen Aehnlichkeit seiner Bildung mit der des Orceïns den Namen Aescorceïn beigelegt hat[1]). C. Liebermann hat diese bisher völlig dunkle Reaction gemeinsam mit F. Wiedermann zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht[2]). Das Aesculetin findet sich in der Rinde der Rofskastanie in Form eines Glycosids, des Aesculins, welches durch Hydrolyse in Aesculetin und Glykose zerfällt. Das Aesculetin ist ein 4, 5-Dioxycumarin:



Die Bisulfitverbindung des Aesculetins, mit welcher sich Verfasser schon früher beschäftigt hatte[3]), erwies sich als Natriumsalz einer Dihydroäsculetindisulfosäure:



oder

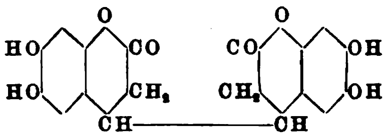


Sie lieferte bei der Einwirkung von Ammoniakdämpfen einen Farbstoff, dessen Eigenschaften mit den Angaben Rochleder's über das Aescorceïn übereinstimmten, der sich aber im Gegensatze zu diesen als schwefelhaltig erwies. Die Analysen führten zu der Formel $C_{18}H_{12}N_2S_2Na_6O_{16}$, oder $C_{18}H_{13}N_2S_2Na_5O_{16}$. Die Verbindung wird deshalb als äscorceïnsulfosaures Natrium bezeichnet. Ihre alkalische Lösung ist blau und fluorescirt blutroth; auch in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blauer Farbe. — Aesculetin selbst giebt mit Ammoniak keinen entsprechenden Farbstoff; wohl aber Hydroäsculetin (identisch mit Rochleder's Aescorceïn). Die Analysen dieses Körpers führten zu der wahr-

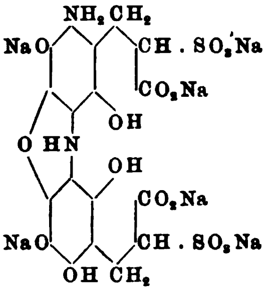
---

[1]) Wiener Acad. Ber. 55, 819 (1867). — [2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2608. — [3]) Ibid. 13, 2595 (1880)

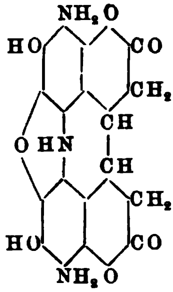
scheinlichen Formel $C_{18}H_{14}O_8$, welche vielleicht der folgenden Constitution entspricht:



Der daraus durch Einwirkung von Ammoniakdämpfen entstehende Farbstoff, das Dehydroäscorceïn, entspricht der Formel $C_{18}H_{13}N_3O_7$; er löst sich in Alkalien mit blauer Farbe; desgleichen in concentrirter Schwefelsäure. Wolle und Beizen färbt er nicht. — Für das äscorceïnsulfosaure Natrium und das Dehydroäscorceïn werden „mit dem gröfsten Vorbehalte" die folgenden Formeln gegeben:



und



Aus dem Purpurholze, Copaïfera bracteata, gewann Estella Kleerekoper[1]) einen mit dem Namen Phöniceïn belegten rothen Farbstoff $C_{14}H_{14}O_6$. Copaïfera bracteata gehört zu den Cäsalpiniaceen, ist also mit den Roth- und Blauhölzern verwandt. Es enthält als unmittelbaren Bestandtheil das Phönin, welches durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser in Phöniceïn übergeht. Letzteres wird durch Alkalien mit blauer Farbe gelöst, welche in Violett und schliefslich in Braun übergeht. Mit Säuren giebt es unbeständige Additionsverbindungen; durch nascirenden Wasserstoff geht es in eine gegen Luftsauerstoff sehr empfindliche Leukoverbindung über. Mit Aluminium giebt es einen blauen, mit Eisen einen braunen Lack. Durch Einwirkung von Salpetersäure liefert es Trinitroresorcin. Diese und einige weitere noch sehr mangelhafte Beobachtungen führen Verf. zu der an sich unwahrscheinlichen Vermuthung, dafs das Phöniceïn eine hydrirte Trioxyxanthencarbonsäure sei.

---

[1]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 13, 245, 284, 303; Chem. Centralbl. 1901, II, S. 858, 1085, 1086.

B. Molisch [1]) fand, dafs Schenckia blumenariana, eine Rubiacee Brasiliens, ein Chromogen enthält, welches beim Absterben der Pflanze in einen carminrothen Farbstoff übergeht. Seine Lösungen fluoresciren blau; eine nähere Untersuchung war aus Mangel an Material nicht möglich.

Ueber die Bestandtheile der Flechten haben auch im Berichtsjahre wieder O. Hesse [2]) und W. Zopf [3]) umfangreiche Abhandlungen veröffentlicht.

Die Steppenraute (Peganum Harmala), deren Samen in der Türkei als Wurmmittel benutzt werden, enthält verschiedene Alkaloïde: das Harmin, Harmalot (Harmalaroth) und Harmalin. Diese Bestandtheile, deren chemische Natur noch wenig bekannt ist, wurden von O. Fischer schon mehrfach untersucht [4]); er hat auch neuerdings wieder eine Mittheilung darüber gemacht [5]). Derselben ist zu entnehmen, dafs das Harmalin, welches wie das Berberin zugleich ein Alkaloid und ein gelber Farbstoff ist, die Formel $C_{13}H_{14}ON_2$ besitzt. Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb; die gelben Salze fluoresciren in alkoholischer Lösung grün. Das Harmalin liefert ein Monoacetat; durch kochende Salpetersäure wird es in Nitranissäure, $C_6H_3.CO_2H^1.NO_2^3.OCH_3^4$, übergeführt, welche aus zuerst gebildeter Methoxynitrophtalsäure, $C_6H_2(CO_2H)_2.NO_2.OCH_3$, durch Kohlensäureabspaltung entsteht.

Ueber künstliche Farbstoffe von vorläufig unbekannter Constitution ist Folgendes zu berichten:

A. Goldberg hat die durch Einwirkung von trockenem Chlor auf trockene Rhodansalze entstehenden Verbindungen einer eingehenden Untersuchung unterworfen [6]). Er kommt zu dem Ergebnifs, dafs dabei zunächst wirkliches Schwefelcyan in verschiedenen polymeren Modificationen entsteht, im Sinne der Gleichung:

$$x KSCN + Cl_x = x KCl + (CNS)_x.$$

Nur das bei 150° gewonnene Product liefert durch Alkalibehandlung reichlich Kanarin (bis zu 40 Proc. des Rhodansalzes), während daneben constant eine nicht färbende Verbindung entsteht. Dieser giebt Verfasser die Formel $C_3H_4ON_4S_2$; dem Kanarin die Formel $C_8H_6ON_3S_7$. Den Verlauf der Reaction stellt er durch die folgende Gleichung dar:

$$(CNS)_{11} + 6\,H_2O = \underset{\text{Kanarin.}}{C_8H_6ON_3S_7} + \underset{\text{Nichtfarbstoff.}}{C_3H_4ON_4S_2} + COS + H_2S_2O_3.$$

---

[1]) Bot. Zeitg. 19, 149; Chem. Centralbl. 1901, I, S. 1295. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 63, 522; 64, 110. — [3]) Liebig's Ann. d. Chem. 317, 110. — [4]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 400; 22, 637; 30, 2481. — [5]) Festschr. Prinzregent Luitpold, Erlangen 1901; Chem. Centralbl. 1901, I, S. 959. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 63, 41, 465; 64, 166, 439; vergl. auch D. R.-P. 101804 vom 23. April 1897.

Für Schwefelcyan, Kanarin und den Körper $C_3H_4ON_4S_2$ werden dann Formeln aufgestellt, in denen dieselben als conjugirte i-Trithiocyanurderivate erscheinen. — Die durch verschiedene Oxydationsmittel aus wässerigen Rhodansalzlösungen gebildeten 4-Schwefelcyanproducte sind Gemenge verschiedener wasserstoff- und sauerstoffhaltiger Substanzen.

E. Börnstein theilte einige Versuche über Anilinschwarz mit [1]). Aus der Kalischmelze konnte er nur das schon von R. Nietzki durch Reduction des Farbstoffes erhaltene pp-Diphenylphenylendiamin isoliren. In dem mit Kaliumchlorat hergestellten Anilinschwarz fand er mehrere chlorhaltige, krystallisirbare Nebenproducte, welche den Farbstoff in geringer Menge begleiten. Zwei derselben konnten auch analysirt werden; die gefundenen Zahlen entsprachen den Formeln $C_{24}H_{18}N_3O_2Cl$ und $C_{30}H_{21}N_4Cl_3O_2$. Verfasser spricht die Vermuthung aus, dafs dieselben gechlorte Chinonanilide sein könnten.

Im vorigen Jahre theilte P. Cazeneuve mit, dafs Diphenylcarbazid, $CO[NH.NHC_6H_5]_2$, ein empfindliches Reagens auf Chromsäure ist [2]). Er hat diese Reaction, bei welcher ein tiefvioletter Farbstoff entsteht, nun näher studirt [3]). Je nach den Versuchsbedingungen entstehen Producte von verschiedenem Chromgehalt. Verf. ertheilt einem derselben die Formel $C_{41}H_{44}O_{16}N_{10}Cr$.

Patente. Die Patentliteratur des Kapitels „Farbstoffe unbekannter Constitution“ betrifft diesmal fast ausschliefslich die Schwefelfarbstoffe. Wie im vorjährigen Berichte hervorgehoben, ist auf diesem Gebiete die Praxis der Theorie weit vorausgeeilt. Auch jetzt ist die Constitution der Schwefelfarbstoffe noch völlig unbekannt; aber bei einigen konnten doch intermediäre Producte isolirt und näher untersucht werden.

Die Firma J. R. Geigy u. Co. in Basel [4]) erhielt durch Zusammenschmelzen von 4 Mol. p-Amidophenol, 2 Mol. Oxyazobenzol und 7 At. Schwefel [5]) auf 180 bis 190° eine Leukoverbindung $C_{36}H_{31}N_5S_7O_6$, deren Bildung durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$4\,C_6H_4(OH)NH_2 + 2\,C_6H_5N:N^1.C_6H_4.OH + 7\,S = \\ NH_3 + 2\,C_6H_5.NH_2 + C_{36}H_{31}N_5S_7O_6.$$

Erhitzt man dagegen die Schmelze weiter, so tritt neben Ammoniak und Anilin auch Schwefelwasserstoff auf, und der Farbstoff wird gebildet. Aus der Leukoverbindung kann man durch Oxydation den Farbstoff ebenfalls in Form eines tiefschwarzen Niederschlages

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1284. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 10, 54 (1900). — [3]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25, 758. — [4]) D. R.-P. 122850 vom 3. Januar 1900. — [5]) Vgl. C. Ries, Jahrb. 10, 505 (1900).

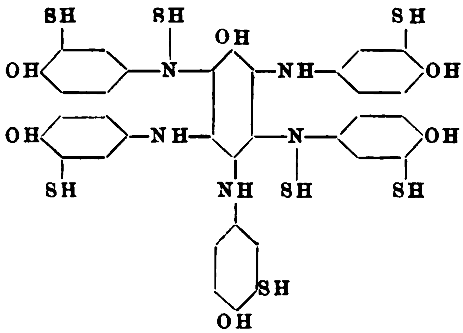
erhalten. Der Schmelzprocefs wird nach Angaben der Patentschrift wie folgt erklärt: Aus 2 Mol. p-Amidophenol bildet sich unter Austritt von 1 Mol. Ammoniak zunächst 1 Mol. p-Dioxydiphenylamin:

$$\begin{matrix} H_2N . C_6H_4 . OH \\ H_2N . C_6H_4 . OH \end{matrix} = NH_3 + NH<\begin{matrix} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 . OH. \end{matrix}$$

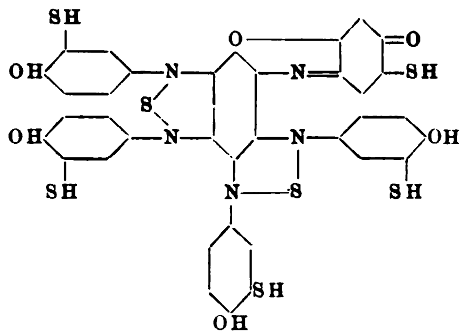
Das p-Dioxydiphenylamin (Leukoindophenol) geht dann bei Gegenwart von Schwefel in der Schmelze in das entsprechende Indophenol:

$$N\leqslant\begin{matrix} C_6H_4 . OH \\ C_6H_4 : O \end{matrix}$$

über. Der Chinonanilrest dieses Indophenols kann nun durch weitere Amidophenolreste substituirt werden nach Art der Bildung von Anilidochinonen, die Hydroxylgruppen der Amidophenolreste bleiben intact und in Orthostellung zu denselben wird Schwefel in Form von SH-Gruppen in die Benzolkerne eingeführt. Auf Grund von Schwefel- und Stickstoffbestimmungen sind in der Patentschrift für Leukobase und Farbstoff folgende beiden Formeln aufgestellt:



Leukobase.



Farbstoff.

Die eigenthümliche Bindung von 2 At. Schwefel an Stickstoff

```
—N—
 |
 SH
```

soll als Erklärung gelten für die leichte Abspaltbarkeit des Schwefels aus der Leukobase. Reducirt man nämlich die Leukoverbindung mit Zinn und Salzsäure, so treten 2 At. Schwefel als Schwefelwasserstoff aus unter Bildung eines Körpers $C_{26}H_{31}N_5S_6O_6$, und die Patentschrift nimmt an, dafs dies die an Stickstoff gebundenen beiden Schwefelatome sind. Die Rolle, die das Oxyazobenzol bei dem Processe spielt, wird dahin erklärt, dafs dasselbe vermuthlich 1 Mol. H_2S addirt:

```
C6H5 . N—N . C6H4 . OH
       |  |
       H  SH
```

wodurch die eigenartige Bindung von Schwefel an Stickstoff zu Stande kommen soll. Obiges Additionsproduct soll dann in Anilin und den sich an den Chinonanilrest anlagernden schwefelhaltigen Amidophenolrest gespalten werden, welcher dann neue Amidophenolreste aufnehmen kann. Wenn diese Formeln auch noch nicht als stricte bewiesen anzusehen sind, so ist es doch interessant, dafs es gelungen ist, einheitliche intermediäre Leukoverbindungen zu isoliren, welche vielleicht später als Beiträge zur Klärung der Constitutionsfrage der Schwefelfarbstoffe dienen können.

Die Zahl der Schwefelfarbstoffpatente des Berichtsjahres beträgt über 60, und es ist natürlich hier nicht möglich, auf alle einzugehen. Bei der grofsen technischen Bedeutung aber, die die Schwefelfarbstoffe in Folge ihrer Echtheit und ihres oft sehr billigen Preises in den letzten Jahren erlangt haben, sei hier über einige besonders charakteristische kurz berichtet.

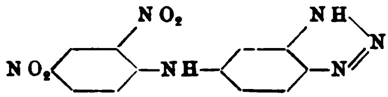
Das Anfangs allgemeine Verfahren zur Herstellung der Schwefelfarbstoffe bestand darin, dafs man die geeigneten Substanzen mit Polysulfidlauge unter Beigabe von Schwefel auf erhöhter Temperatur (150 bis 350° C.) hielt, bis die Schmelze beim Erkalten erstarrte. Die gepulverte Schmelze stellte in vielen Fällen direct den Farbstoff dar — z. B. beim Vidal-Schwarz.

Von den Diphenylaminderivaten, welche, der Schwefel-Schwefelalkalischmelze unterworfen, direct auf Baumwolle ziehende Schwefelfarbstoffe ergeben, sind nun folgende für diesen Zweck patentirt:

Die Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., stellt aus Dinitrodioxydiphenyl-m-phenylendiamin schwarze Farbstoffe[1]), die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, aus Azimidodinitrodiphenylamin:

---

[1]) D. R.-P. 121211 vom 9. Juli 1900.



olivbraune Farbstoffe dar [1]). Die Firma Kalle u. Co., Biebrich a. Rh., erzeugt aus Nitrodiamidodiphenylaminsulfosäure violettbraune Farbstoffe [2]), ferner aus Nitroamidooxydiphenylamin, durch partielle Reduction von Dinitrooxydiphenylamin erhalten, blaue Schwefelfarbstoffe [3]).

Von sonstigen einfachen Producten, welche, der Schwefel-Schwefelalkalischmelze unterworfen, Schwefelfarbstoffe liefern, ist zu erwähnen das Acet-p-Amidophenol [4]), welches braune, das 2,4,6-Trinitrotoluol [5]), welches ebenfalls braune, das Azimidonitrobenzol, welches olivfarbige [6]), und das p-Nitrophenol, welches blaugrüne Farbstoffe liefert [7]).

Ein Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., ist interessant und insofern auch principiell neu, als bei demselben Substanzen verwendet werden, welche Schwefel bereits im Molekül enthalten. Unterwirft man Rhodanderivate von -o-p-Dinitrooxydiphenylaminen [8]), ferner die Thiophenole oder Xanthogensäurederivate der m-Dinitrooxydiphenylamine [9]) der Schwefelschmelze, so resultiren grünlich grauschwarze Farbstoffe, welche durch Nachoxydation auf der Faser [10]) mit alkalischen Oxydationsmitteln, z. B. Natriumsuperoxyd, in lebhaft indigblaue Töne von ganz hervorragender Echtheit übergehen.

Die Höchster Farbwerke stellen aus 1-5- bezw. 1-8-Dinitronaphtalin durch Schwefelschmelze unter Zusatz von Metallverbindungen, z. B. Zink-, Eisen-, Cer-, Lanthan- und Didymverbindungen, schwarze Farbstoffe her [11]). Wird dagegen aus dem 1-8-Dinitronaphtalin nach dem D. R.-P. 79577 [12]) mittelst schwefliger Säure die 1-8-Naphtylendiamintrisulfosäure, $C_{10}H_3(SO_3H)_3(NH_2)_2$, dargestellt und diese ohne Zink mit Polysulfid verschmolzen, so resultirt ein brauner, mit Zusatz von Zinkverbindungen ein blauschwarzer Schwefelfarbstoff.

Haben wir bisher einfache Producte für die Schwefelschmelze betrachtet, so kommen wir nunmehr zu den complicirteren Conden-

---

[1]) D. R.-P. 121156 vom 27. November 1900. — [2]) D. R.-P. 125584 vom 20. November 1900. — [3]) D. R.-P. 128087 vom 4. November 1900. — [4]) D. R.-P. 121052 vom 7. October 1900. — [5]) D. R.-P. 121122 vom 9. Juli 1900. — [6]) D. R.-P. 121463 vom 27. November 1900. — [7]) D. R.-P. 123569 vom 1. Januar 1901. — [8]) D. R.-P. 122569 vom 23. August 1900. — [9]) D. R.-P. 122606 vom 9. September 1900. — [10]) D. R.-P. 122605 vom 23. August 1900. — [11]) D. R.-P. 125667 vom 10. October 1900; D. R.-P. 125583 vom 23. October 1900. — [12]) Siehe dieses Jahrb. 5, 421 (1895).

sationsproducten, welche durch Condensation verschiedener Körper erzeugt werden und, der Schwefel-Schwefelalkalischmelze unterworfen, Schwefelfarbstoffe liefern.

Die Firma Cassella u. Co., Frankfurt a. M., stellt gelbbraune Schwefelfarbstoffe durch Schmelzen des Condensationsproductes aus Amidoindazol ($NH_2:N:CH = 1:3:4$) mit Dinitrochlorbenzol ($NO_2:NO_2:Cl = 1:3:4$) her[1]); olivgrüne entstehen auf die gleiche Weise aus Dinitrophenylamidoindazol[2]).

Kalle u. Co., Biebrich a. Rh., gewinnen braungelbe Farbstoffe aus dem Condensationsproduct von Pyridin und Dinitrochlorbenzol ($Cl:NO_2:NO_2 = 1:2:4$).

Nach einem Patente der Gesellschaft für chemische Industrie, Basel[3]), werden braune Farbstoffe erzeugt durch Erhitzen der Condensationsproducte, welche durch Einwirkung wässerigen oder alkoholischen Alkalis auf nicht sulfurirte p-Nitrotoluolderivate (Dinitrosostilben) mit oder ohne Zusatz primärer aromatischer Amidoverbindungen entstehen, mit Schwefel und Schwefelalkali.

Durch Verschmelzen des Condensationsproductes aus Nitroamidophenol, ($NO_2:NH_2:OH = 1:2:4$), und m-Toluylendiamin entstehen nach einem Patente der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin[4]), olivbraune Farbstoffe, welche durch Nachbehandeln auf der Faser mit p-Nitrodiazobenzolsalzen rein braun werden.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik[5]) hat aus dem Condensationsproduct von p-Amidophenol und Nitrosophenol in der Schwefel-Schwefelalkalischmelze schwarze Farbstoffe erhalten.

Zum Schlufs sollen nun noch principielle Aenderungen in den Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen angeführt werden.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, stellt einen schwarzen directen schwefelhaltigen Baumwollfarbstoff aus Dinitrophenol ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$)[6]) dar, indem sie dasselbe in wässeriger Lösung von Schwefelalkali unter Beigabe von Schwefel anhaltend siedet. Nach Mittheilungen aus der Technik soll diesem Producte eine grofse Bedeutung zukommen. Ebenso liefert Dinitrochlordiphenylamin[7]) auf die gleiche Weise einen violettschwarzen Farbstoff. Die gleiche Firma erhält aus Chinonchlorimid und Hyposulfit in saurer Lösung[8]), ferner aus Chlorchinonchlorimid und Chinondichlorimid[9]) schwarze directe Schwefelfarbstoffe.

---

[1]) D. R.-P. 117820 vom 10. November 1899. — [2]) D. R.-P. 118079 vom 10. November 1899. — [3]) D. R.-P. 120175 vom 24. Februar 1900. — [4]) D. R.-P. 120833 vom 30. September 1900. — [5]) D. R.-P. 125136 vom 17. Nov. 1900. — [6]) D. R.-P. 127835 vom 7. December 1899. — [7]) D. R.-P. 121462 vom 1. November 1900 — [8]) D. R.-P. 124872 vom 21. Mai 1899. — [9]) D. R.-P. 127834 vom 30. Mai 1899.

Die Höchster Farbwerke[1]) erhalten durch Verschmelzen von Naphtazarin mit Schwefel und Schwefelalkali in Gegenwart von Chlorzink oder Chlorzink und Salmiak einen schwarzen Schwefelfarbstoff. Der Zusatz von Salmiak zur Schwefelschmelze bewirkt hier, dafs der Farbstoff blaustichiger wird als ohne solchen.

Ein Verfahren, welches an die Herstellung von Cachou de Laval[2]) erinnert, bildet den Gegenstand eines Patentes der Firma Lepetit, Dollfus u. Gansser, Mailand[3]). Nach demselben werden höhere Fettsäuren, insbesondere ungesättigte Fettsäuren, und deren Alkalisalze (Seifen), ferner deren Ester (Fette und Oele), desgleichen Türkisch-Rothöl mit Schwefel und Alkalicarbonaten auf Temperaturen bis 330° C. erhitzt. Die Farbstoffe gehen durch Behandlung mit Oxydantien auf der Faser in ein lebhaftes röthliches bis gelbes Braun über. Dieses Braun wird durch Nachbehandeln mit heifser verdünnter Schwefelnatriumlösung schwarzgrün und oxydirt sich an der Luft dann langsam zu schwarzbrauner Farbe.

[1]) D. R.-P. 119 248 vom 19. September 1899. — [2]) Vergl. dieses Jahrb. 6, 490 (1896). — [3]) D. R.-P. 118 701 7. Juli 1899.

Chemische Technologie der Spinnfasern.

Von

P. Friedlaender.

Literatur. Das lieferungsweise erschienene und erst vor Kurzem beendete Praktische Handbuch des Zeugdrucks von Dr. E. Lauber hat bis zu seinem Abschlufs fast 20 Jahre gebraucht. Die ersten Lieferungen sind längst veraltet und überdies im Buchhandel kaum zu haben. Dr. Lauber fängt daher wieder von vorne an, wobei nur zu hoffen ist, dafs er diesmal ein etwas beschleunigteres Tempo einschlagen wird. Die vorliegende schmächtige erste Lieferung [1]) behandelt (in nicht immer erschöpfender Weise) die vorbereitenden Operationen des Sengens, Bleichens, Scherens, Mercerisirens u. s. w.

V. Joclet, Chemische Bearbeitung der Schafwolle, 2. Auflage von W. Zänker [2]), enthält hauptsächlich Färberecepte, während dem eigentlichen Titel des Werkes kaum der sechste Theil gewidmet ist, der aber auch in diesem Umfange schon das Erstaunen mancher Praktiker erregen wird.

Die Animalischen Faserstoffe von Max Bottler [2]) schliefsen sich den bereits besprochenen [3]) Vegetabilischen Faserstoffen desselben Autors an. In demselben Verlage erschien: A. Berghof, Die organischen Farbstoffe thierischen und pflanzlichen Ursprungs und deren Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei. Der zweite Theil des Titels ist kaum berechtigt.

Siegfried Eisenstein, Textilchemisches Vorschriftenbuch für die gesammte Textilindustrie. Wien VIII, Selbstverlag. Sammlung von etwa 80 kurzen Recepten aus den verschiedensten Gebieten.

---

[1]) Commissionsverlag von S. Schnurpfeil. Leipzig 1901. — [2]) Hartleben's Verlag. Wien 1901. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 10, 507 (1900).

Franklin Beech, The Dyeing of cotton fabrics[1]).

Wie die Versuchsfärbereien mancher deutscher Farbenfabriken häufig schon den Charakter von Färbereischulen für ihre Kunden und deren Angehörige angenommen, so betrachten es diese Etablissements logischerweise auch als ihre Aufgabe, Lehrbücher der Färberei zu schreiben, die naturgemäfs in erster Linie den Zweck verfolgen, für die Farbstoffe der Fabrik Propaganda zu machen. Von neuen Erscheinungen auf diesem Gebiete seien namentlich die Beizenfarbstoffe der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. hervorgehoben (Selbstverlag 1901), ein Werk, das von der commerciellen Einseitigkeit derartiger Geschäftspublicationen freier ist als manches ähnliche und sich überdies durch eine bewunderungswürdige Ausstattung auszeichnet.

Spinnfasern.

Die eingehendere Kenntnifs der Cellulose als derjenigen Verbindung, aus welcher die wichtigsten Textilfasern pflanzlichen Ursprunges fast ausschliefslich bestehen, ihrer Veränderungen bei verschiedenen Reactionen u. s. w. ist naturgemäfs für die Textilindustrie von aufserordentlicher Wichtigkeit. Erfreulicherweise ist in den letzten Jahren ein immer zunehmendes Interesse an der Chemie der Cellulose zu constatiren, das sich in zahlreichen Arbeiten verschiedener Forscher zu erkennen giebt. Das in theoretischer Hinsicht wichtigste Resultat derselben dürfte der fast sichere Nachweis sein, dafs Cellulose und Stärke keineswegs in einem so nahen Verhältnifs zu einander stehen, wie man bisher allgemein annahm. Bei der Acetylirung der Cellulose findet je nach den Versuchsbedingungen auch gleichzeitig eine mehr oder weniger weitgehende Aufspaltung des Moleküls statt. Die höchstmolekularen Acetylderivate sind nach C. F. Cross und E. J. Bevan (die die Resultate ihrer neueren Versuche auf diesem Gebiete in zusammenfassender Form als Researches on Cellulose 1895 bis 1900, London 1901, herausgaben) für die Herstellung von seideartigen Fäden und Films[2]) am geeignetsten. Nimmt man die Acetylirung bei Gegenwart von etwas Mineralsäure vor, so entstehen leichter lösliche Producte, schliefslich das Octacetat eines neuen Zuckers, $C_{12}H_{24}O_{12}$, der Cellose[3]), die zur Cellulose in einem ähnlichen Verhältnifs stehen dürfte wie die Maltose zur Stärke, so dafs der Unterschied von Cellulose und Stärke schon durch die Verschiedenheit der sie zusammensetzenden Disaccharide bedingt wird. Zu

[1]) London 1901, Scott, Greenwood u. Co. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 10, 345 (1900); Valenta, Photogr. Corresp., Septbr. 1901; Cellulosetetracetat wird von Gebr. Kolker in Breslau in den Handel gebracht. — [3]) Zd. Skraup und J. König, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1115.

ähnlichen Anschauungen gelangen H. J. Fenton und M. Gostling[1]) (Entstehung von Methylbromfurfural aus Cellulose, dagegen nicht aus Stärke) und C. F. Crofs und E. J. Bevan[2]).

Für die Zusammensetzung der Natroncellulose, deren plastische Eigenschaften beim Mercerisiren unter Spannung bekanntlich die Entstehung des Seidenglanzes bedingen, nimmt E. Thiele auf Grund seiner Untersuchungen[3]) die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}\,2\,NaOH$ an. Beim Spülen mit Wasser (nicht mit Ammoniak) entsteht daraus ein nicht elastisches Cellulosehydrat. Ueber die technischen Methoden zur Erzeugung von Seidenglanz ist etwas wesentlich Neues kaum zu referiren. Die Fluth der Umgehungspatente hat rapide abgenommen, da die Nichtigkeitserklärung des Thomas-Prevost'schen D. R.-P. 97 664[4]) wohl nahe bevorstehend ist[5]). Man arbeitet allgemein nur mit concentrirter Natronlauge in der Kälte [rationell unter Kühlung, da höhere Temperatur die mercerisirende Wirkung der Natronlauge stark vermindert[6])]. Die Mercerisirung von Garnen, bei welchen jetzt meist nach der Imprägnation mit Natronlauge gespannt wird, tritt mehr und mehr gegen die Mercerisation im Stück zurück.

Für die durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natronlauge entstehende Viskose[7]) (Cellulosexanthogenat) geht aus einer neueren (nicht sehr klaren) Mittheilung von Crofs und Bevan[8]) die Zusammensetzung $C_6H_9O_5CS_2Na$ hervor. Das Salz dieses wasserlöslichen Xanthogenats wird durch wenig Essigsäure nicht zersetzt, durch Kochsalz u. s. w. aus wässeriger Lösung gefällt und kann auf diese Weise gereinigt werden. Leider ist auch diesmal kein wesentlicher Fortschritt in der praktischen Verwerthung dieser interessanten Verbindung zu verzeichnen — namentlich nicht hinsichtlich der Herstellung von spinnbaren seideartigen Fäden. Auf diesem Gebiete dominiren nach wie vor, nachdem auch die sogenannte Vanduara-Seide[9]) wieder aus dem Handel verschwunden zu sein scheint und die Kunstseide aus Cellulosetetracetat noch nicht ernsthaft auf den Markt gekommen ist, die Chardonnetseide[10]) und namentlich der aus Cellulosekupferoxydammoniaklösung hergestellte „Glanzstoff" Pauly's[11]) (Siriusseide), die sich bereits ein sehr grofses Absatzgebiet erobert haben. Beide Fabriken beschränken sich neuerdings nicht nur auf die Herstellung von Seide-

[1]) Proc. Chem. Soc. 1901, S. 123; Journ. Chem. Soc. 79, 807. — [2]) Ibid. 1901, S. 366; Rev. gén. mat. color. 1901, S. 72. — [3]) Chem.-Ztg. 1901, S. 610. — [4]) Siehe dieses Jahrb. 8, 484 (1898). — [5]) Das Patent ist inzwischen durch Reichsgerichtsentscheidung vom 12. Febr. 1902 für ungültig erklärt worden. — [6]) Vergl. dagegen L. Lefébre, Rev. gén. mat. color. 1901, S. 258. — [7]) Siehe dieses Jahrb. 8, 485 (1898). — [8]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1513. — [9]) Siehe dieses Jahrb. 9, 445. — [10]) In Deutschland fabricirt von den Vereinigten Kunstseidefabriken A.-G., Frankfurt a. M. — [11]) Siehe dieses Jahrb. 9, 445 (1899); fabricirt von den Vereinigten Glanzstofffabriken Aachen.

surrogaten, sondern erzeugen mit Erfolg auch andere Arten von Textilstoffen aus dem gleichen Material. Die bisher vorgeschlagenen Surrogate für Rofshaar, dessen Production schon lange nicht den Bedarf für textile Zwecke zu decken vermag, waren pflanzlichen Ursprunges und bestanden vornehmlich aus Cocosnufs- und Agavefasern, die durch verschiedene Behandlungen elastischer und gegen Feuchtigkeit unempfindlicher gemacht wurden [1]). Zur Herstellung von Rofshaargeweben sind natürlich Fasern von gleichmäfsiger Dicke und beträchtlicher Länge erforderlich und hierfür eignet sich sehr gut ein kürzlich in den Handel gekommenes Product („Meteor“), das, durch Zusammenkleben mehrerer frischer Kunstseidefäden hergestellt [2]), durchaus die nöthige Dicke und Elasticität besitzt [3]).

Beim Färben von „Glanzstoff“ (s. o.), das sich principiell nicht von dem der gewöhnlichen Baumwolle unterscheidet, ist auf möglichst niedere Temperatur (50 bis 60°) zu achten. Angaben darüber liegen von F. Süvern [4]) wie in den Musterkarten einiger Farbenfabriken vor.

Von sehr grofsem Interesse wäre für die Textilindustrie eine Aufklärung der Vorgänge, die bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Cellulose stattfinden und zur Bildung der in Bleichereien so gefürchteten „Oxycellulose“ führen, womit stets eine Schwächung der Faser verbunden ist. An Untersuchungen auf diesem Gebiete hat es nicht gefehlt, doch kann hier auf dieselben als von vorläufig rein theoretischem Interesse nur hingewiesen werden [5]). Für die durch Oxydation von Cellulose mit Permanganat entstehende alkalische Oxycellulose fand M. C. Kurz [6]) eine der Viscosecellulose analoge Verwendung zur Herstellung von Damasteffecten durch Aufdrucken.

Ueber die schwächende Wirkung von Ammoniumpersulfat auf Baumwolle berichtet A. Scheurer [7]), der im Anschlufs an diese Arbeit zugleich die Bedingungen präcisirt hat, unter denen man bei derartigen Untersuchungen zuverlässige Zahlenresultate bei Zerreifsproben erhalten kann. Dasselbe Thema wird in detaillirter Weise auch in einem Aufsatze der Oesterr. Wollen- und Leinenindustrie (1901, S. 787) besprochen.

Den bekannten Nachweis von Oxycellulose durch Erwärmen eines eventuell überbleichten Stoffes mit Fehling'scher Lösung,

---

[1]) Vergl. z. B. das neue Verfahren von E. Horsey, D. R.-P. 115 628. — [2]) D. R.-P. 125 309; Vereinigte Kunstseidefabriken Frankfurt. — [3]) Dr. K. Süvern, Färberztg. 1901, S. 373. — [4]) Ibid. 1901, S. 6. — [5]) J. J. Mumurow, J. Sack und B. Tollens, Ber. d. d. chem. Ges. 1901, S. 1427; A. Nastjukoff, ebend. 1900, S. 2237; 1901, S. 719, 3589; L. Vignon und Gerin, Compt. rend. 131, 558; L. Vignon, Bull. soc. chim. 25, 130. — [6]) Rev. gén. mat. color. 1901, S. 299; siehe dieses Jahrb. 9, 485 (1899). — [7]) Bull. soc. Mulhouse 1901, S. 182.

der auf der Reductionswirkung der Oxycellulose beruht, bespricht M. Philip [1]).

Seide. Auf die günstige conservirende Wirkung, die die Anwesenheit von Glycerin, Traubenzucker u. s. w. bei der Behandlung der Woll- und Seidenfaser mit concentrirter Natronlauge ausübt, sowie auf das darauf basirende Entbastungsverfahren für Rohseide in halbseidenen Geweben wurde bereits früher hingewiesen [2]). Durch Aufdruck einer solchen Entbastungsmasse, eventuell unter Zusatz alkalibeständiger Farbstoffe, auf halbrohseidene Gewebe lassen sich in Folge des Freilegens der glänzenden Fibroinfaser hübsche Glanzeffecte, Webereinachahmungen u. s. w. herstellen [3]). Die Baumwolle wird hierbei gleichzeitig mercerisirt und compensirt dadurch den unvermeidlichen Festigkeitsverlust der Seidenfaser. Nähere Angaben über das Verfahren brachte Ed. Hanausek [4]).

Die nachtheiligen Folgen zu starker Beschwerungsmittel (phosphorsaures Zinn u. s. w.) auf die Haltbarkeit wurden schon wiederholt hervorgehoben, auch auf die Reaction hingewiesen, die sich nicht nur von seiten des Publicums, sondern auch der Seidenfärber fühlbar machte. Wenn auch von C. Lange [5]) mit Recht darauf hingewiesen wird, dafs eine mäfsige Beschwerung auch den Zweck verfolgt, den Faden dicker zu machen und dadurch eine gröfsere Gewebsoberfläche zu erzielen, so ist doch eine auf die Täuschung des Publicums berechnete Gewichtsvermehrung die Hauptsache und hierin ist es trotz der vielversprechenden Ansätze zur Besserung im Wesentlichen beim Alten geblieben. Ein schneller und annähernd quantitativer Nachweis von verschiedenen Beschwerungsmitteln wird ermöglicht durch Ausfärbung mit Farbstoffen, die zu den einzelnen (Zinn, Thonerde, Tannin u. s. w.) besondere Affinität besitzen. Für intensiver gefärbte beschwerte Seide ist es erforderlich, den Nachweis des Zinns u. s. w. nach Zerstörung der Faser (durch Salzsäure) auf anorganisch-analytischem Wege auszuführen [A. Roman, A. Persoz [6])]. Mittheilungen von G. Alexander [7]) über das Degummiren und Bleichen von Seide enthalten nichts wesentlich Neues.

Für die Chemie der Seide von aufserordentlicher Wichtigkeit sind die Untersuchungen von E. Fischer [8]), die zum ersten Male einen genaueren Einblick in die Mengenverhältnisse der einzelnen Amidosäuren (Glycocoll, Alanin, Leucin, Tyrosin u. s. w.)

---

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1901, S. 524. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 10, 509 (1900). — [3]) Bad. Anilin- u. Sodafabr., D. R.-P. 117 249; Zus. zu D. R.-P. 110 633; franz. Pat. 286 961. — [4]) Dingl. pol. Journ. 315, 758. — [5]) Deutsche Färberztg. 1901, S. 17. — [6]) Bull. soc. Mulhouse 1901, S. 328. — [7]) Dyer u. Calico, Printer 1900, S. 100. — [8]) E. Fischer u. A. Skita, Zeitschr. f. physiolog. Chem. 33, 177.

gestatten, aus denen das Fibroin der Seide zusammengesetzt ist, und in welche es bei der Einwirkung von Mineralsäuren wieder zerfällt. Auch über die Art und Weise, wie diese verhältnifsmäfsig einfachen Substanzen im Fibroin mit einander condensirt sind, versprechen die weiteren Arbeiten E. Fischer's die interessantesten Aufschlüsse.

Etwas abenteuerlich klingen die Angaben Lachot's[1]), aus gewissen grofsen Spinnenarten (Madagascars) seideartige Fäden zu gewinnen; Muster angeblich von dieser Provenienz waren in der That auf der Pariser Ausstellung zu sehen.

Schafwolle. Die neueren Untersuchungen E. Fischer's über die Zusammensetzung verschiedener Eiweifskörper, namentlich des der Wollsubstanz sehr nahe stehenden Horn's schliefsen die Möglichkeit der früher von verschiedener Seite behaupteten angeblichen Diazotirbarkeit der Wollfaser aus; ihre Fähigkeit, nach der Einwirkung von salpetriger Säure mit Phenolen u. s. w. schwache Färbungen zu geben, kann nicht auf die Bildung von Azofarbstoffen zurückgeführt werden[2]). Eher liefse sich wegen der Anwesenheit des Tyrosincomplexes an eine Combinationsfähigkeit mit Diazoverbindungen denken. J. Brandt[3]), der die Färbungen, die beim Behandeln mit verschiedenen Diazoverbindungen auftreten, näher untersuchte, konnte jedoch constatiren, dafs dieselben auf die Bildung zum Theil (wie bei p-Nitranilin) intensiver gefärbter Diazoamidoverbindungen zurückzuführen sind. Die Faser reducirt einen Theil der Diazoverbindung zu Amin, das sich dann, namentlich bei einer Nachbehandlung mit verdünnten Alkalien, mit unveränderter Diazoverbindung vereinigt.

Für die Theorie der Wollfärbungen von Interesse ist die Beobachtung Brandt's[4]), dafs die Schafwolle Chromogen (Chromotropsäure) unter denselben Bedingungen aufnimmt wie saure Azofarbstoffe, d. h. nur in heifser saurer Lösung. Beim Färben mit letzteren kann demnach unmöglich die Azogruppe, resp. —NH—N=, wie es Gillet[5]) annahm, eine fixirende Rolle spielen.

Eine Untersuchung C. E. Washburn's[6]) über die kurze Einwirkung concentrirter Natronlauge auf Schafwolle, welche hierbei fast allen Schwefel verliert, bestätigt im Wesentlichen die früher von Anderen erhaltenen Resultate.

Neue Apparate zum Entfetten von Rohwolle mit Aether resp. Tetrachlorkohlenstoff sind im D. R.-P. 119718, 122800 beschrieben. Praktische Erfolge sind hier wohl ebenso wenig wie bei früheren Versuchen dieser Art zu prognosticiren[7]).

[1]) Zeitschr. f. die gesammte Textilindustrie 4, 147. — [2]) Siehe dieses Jahrb. 10, 509 (1900). — [3]) Bull. soc. Mulhouse 1901, S. 120. — [4]) Rev. gén. mat. color. 1901, S. 2. — [5]) Siehe dieses Jahrb. 10, 447 (1900). — [6]) Textile World, August 1901. — [7]) Siehe dieses Jahrb. 8, 485 (1898).

Färberei und Zeugdruck.

Theorie und Allgemeines. Die neueren Publicationen über die Theorie des Färbens sind mit ihren Dogmen leider nicht erspriefslicher als viele der früheren. Das Thema scheint merkwürdigerweise einen starken Anreiz zu theoretischen abstracten Speculationen zu bieten. Statt neues experimentelles Material zu bringen, rückt Herr P. D. Zacharias [1]) den Fragen mit Integralen auf den Leib. Da aber über die mathematische Zulässigkeit derselben sich seither eine lebhafte Discussion erhoben hat, und das in griechischer Sprache erschienene Hauptwerk des Verfassers dem Referenten bisher unzugänglich war, sei eine Besprechung seiner Ansichten verschoben.

Anscheinend einfacher liegen die Verhältnisse beim Zustandekommen einer Beizenfärbung, bei der eigentlich nur die rein chemische Verwandtschaft des Farbstoffes zur Beize (Metalloxyd, Gerbstoff u. s. w.) in Frage kommen sollte. Hier ergiebt sich aber, namentlich in der Wollfärberei, sehr häufig die Schwierigkeit der Definition eines Beizenfarbstoffes. Fast alle hydroxylhaltigen sauren Farbstoffe werden durch Metallsalze verändert, häufig unter Bildung weniger löslicher Salze auf der Faser echter fixirt und nuancirt, ohne dafs man sie deshalb zu den Beizenfarbstoffen par excellence rechnen darf. Besteht bei diesen letzteren ein Zusammenhang zwischen Constitution und Färbevermögen? Gilt die Regel von Liebermann-Kostanecki, dafs alle Beizenfarbstoffe zwei salzbildende Gruppen (und welche?) in o-Stellung enthalten? Kann man z. B. Alizaringrün und Alizarinsaphirol zu den Beizenfarbstoffen zählen? Hierüber liegen Meinungsverschiedenheiten vor, die zum Theil wohl auf eine verschiedene Definition des Begriffes Beizenfarbstoff zurückzuführen sind, für deren Beilegung aber wohl auch noch nicht genügend experimentelles Material beigebracht sein dürfte [2]).

Eine der kostspieligsten und langwierigsten Operationen der Druckerei besteht bekanntlich in der Herstellung der gravirten Druckwalzen. Zwei neuere Verfahren scheinen hier einen wesentlichen Fortschritt zu bedingen. Wiederholt schon sind Versuche gemacht, die Gravirung der Walzen statt mit Molette oder Pantographen auf photographischem Wege vorzunehmen, aber erst das Verfahren von M. Rolffs u. Co. [Siegfeld [3])] scheint befriedigende Resultate zu liefern. Das Wesentliche desselben ist ein (auf einem

[1]) Färberztg. 1901, S. 149, 165. — [2]) Vergl. A. Buntrock, Rev. gén. mat. color. 1901, S. 99; C. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. 1901, S. 1562; A. Buntrock, ebend. S. 2344. — [3]) Franz. Pat. 300157; belg. Pat. 158160 vom 12. August 1901; vergl. ferner Dépierre, Rev. gén. mat. color. 1901, S. 257 und Leipziger Monatsh. f. Textilindustrie XV, S. 825.

dünnen Häutchen befindliches) Muster durch ein feines Raster von gekreuzten oder parallelen Strichen (etwa 6 auf 1 qmm) auf eine mit Chromgelatine überzogene Druckwalze zu photographiren. Von den unbelichteten Stellen wird die Gelatine durch Waschen entfernt, die unlösliche dient verkohlt als Reserve bei dem nun folgenden Aetzen. Aufser einigen anderen scheint auch die Schwierigkeit beseitigt, die Walze mit einer Gelatineschicht von völlig gleichmäfsiger Dicke zu überziehen [1]), was natürlich eine unumgängliche Nothwendigkeit für Erzielung eines correcten Musters ist.

Ein zweites Verfahren von A. Hoz [2]), das hier, als noch nicht völlig durchgearbeitet, nur skizzirt sei, würde eine wesentlich gröfsere Vereinfachung der Operationen ermöglichen. Es basirt auf dem Princip des lithographischen Flachdruckes. Das zu druckende Muster wird mittelst lithographischer Tusche oder Umdruckpapier auf eine Aluminiumwalze gebracht und die nicht mit der Fettmasse bebafteten Stellen der Walze mit einer salpeter- und phosphorsäurehaltigen Gummilösung schwach angeätzt. Die so hergestellte Druckwalze nimmt nach dem Anfeuchten beim Ueberwalzen mit einem Leinölfirnifs letzteren nur an den bemusterten Stellen auf. Verwendet man eine Emulsion von Leinölfirnifs mit einer wässerigen Farbstofflösung, so ist das Resultat dasselbe und man kann die mit Leinölfirnifs verdickte Druckfarbe direct auf Stoffe drucken, durch Dämpfen fixiren und vom Firnifs durch Auswaschen befreien. Die Hoz'sche Druckmaschine besitzt weder Rakel, Contrerakel noch Chassis, dagegen Uebertragungswalzen zum Feuchthalten der die Druckmasse nicht annehmenden Stellen der Walze, wie für die Druckfarbe selbst. Der grofse Vorzug des Verfahrens läge in erster Linie in der Schnelligkeit und Einfachheit, mit welcher Muster auf der Druckwalze fixirt (und auch wieder entfernt) werden können. Die besten Resultate wurden beim Seide- und Wolldruck erzielt, wo die meisten Farben durch einfaches Dämpfen fixirt werden können.

Baumwolle. Die Neuerungen auf dem Gebiete der Baumwollfärberei und -druckerei sind weniger durch Auffindung neuer Färbemethoden als durch Einführung neuer Farbstoffe bedingt. Zur ersten Kategorie gehört der Versuch an Stelle von Tannin und Antimonsalzen eine neue Beize für basische Farbstoffe einzuführen [3]). Resorcin liefert bekanntlich mit Formaldehyd und etwas Mineralsäure wasserunlösliche amorphe Condensationsproducte. Dieselben besitzen noch schwach saure Eigenschaften und eine Affinität für basische Farbstoffe, die die des gerbsauren Antimons

[1]) D. R.-P. 114 924, M. Maemecke. — [2]) D. R.-P. 123 691 vom 29. October 1899. — [3]) C. Favre, Bull. soc. Mulhouse 1901, S. 124; H. Bourry, ibid. 1901, S. 128; A. M. Newjadomsky, Färberztg. 1901, S. 292.

übertrifft. Die Verbindung läfst sich auf der Faser fixiren durch Imprägniren derselben mit einer sehr verdünnten (0,2 proc.) Lösung von Resorcin, etwas Formaldehyd und Bisulfit, längeres Liegenlassen des foulardirten Stoffes oder Erwärmen (directes Eingehen ins heifse Färbebad). Die Färbungen mit basischen Farbstoffen sind lebhafter und mindestens ebenso waschecht, wie die mit Tannin und Antimonsalz hergestellten, aber nicht so lichtecht. Das interessante Verfahren läfst sich natürlich auch im Kattundruck verwerthen; endlich lassen sich auch basische mit Tannin und Antimon nicht genügend wasserecht fixirte Färbungen durch eine nachträgliche Behandlung mit Formaldehyd und Phenolen echter machen [1]. [Bei Anwendung von mehr Mineralsäuren sind die Condensationsproducte gefärbt. Die des Pyrogallols mit Formaldehyd werden durch Chromate gelb-braunroth gefärbt, welche Nuancen sich so auch auf Schafwolle herstellen lassen [1].]

Ueber das schon wiederholt besprochene Antimonin, das an Stelle von Brechweinstein und Antimondoppelsalz eine starke Verwendung findet, liegt eine ausführliche Arbeit von Düring vor, in welcher die Ausnutzung des Antimongehaltes beim Beizen quantitativ festgestellt wird. Endlich sei an dieser Stelle auf ein immer mehr in Aufnahme kommendes Fixirungsmittel für Körperfarben im Kattundruck hingewiesen. An Stelle des hierfür bisher fast ausschliefslich verwendeten Eier- oder Blutalbumins läfst sich mit gutem Erfolge Gelatine verwenden, die nach dem Aufdrucken mit etwas Formaldehyd unlöslich gemacht werden kann. Hierzu genügt ein Zusatz von etwas Hexamethylentetramin, das erst beim Dämpfen wirkt, oder eine Passage durch Formaldehyddämpfe. In beiden Fällen sind nur sehr kleine Quantitäten erforderlich [2].

Unter den neuen Baumwollfarbstoffen spielen die direct ziehenden Schwefelfarben die erste Rolle. Ihre Zahl vermehrt sich so rapide, dafs sich noch kein abschliefsendes Urtheil über die Vorzüge der einzelnen vor einander hat bilden können, und von einer Aufzählung der zahlreichen Marken, über die jede Farbenfabrik ohne Ausnahme verfügt, abgesehen werden mufs. Auch die Art und Weise des Färbens (alkalisch bei Anwesenheit von Schwefelnatrium) ist bei fast allen die gleiche.

Die bisweilen gemachte Beobachtung, dafs nach dem Färben mit Schwefelfarben beim Lagern eine Schwächung der Faser eintritt, scheint gegenwärtig in befriedigender Weise aufgeklärt zu sein. Die Ansicht von Chapuis, wonach die Ursache in etwa auf der Faser befindlichen Schwefel zu suchen sei, der sich allmählich zu Schwefelsäure oxydirt, war nicht plausibel [3]; die Sache

[1]) C. Rumpf, Färberztg. 1901, S. 5; vergl. auch Kap. Theer- und Farbenchem., S. 392. — [2]) Vergl. auch E. Kay, Journ. soc. chem. Ind. 1900, S. 422. — [3]) Siehe dieses Jahrb. 10, 505, 511 (1900).

scheint vielmehr beschämend einfach zu sein. Manche Schwefelfarben erfahren eine saure Nachbehandlung, die leicht Spuren von allmählich angreifenden Säuren in der Faser zurückläfst. Entfernt man dieselben durch eine darauf folgende Passage durch schwaches Alkali, Seife, essigsaures Natron u. s. w. [1]), so ist jede Gefahr beseitigt.

Die wichtigsten Nuancen sind vorläufig noch immer Schwarz, das eine Concurrenz mit Anilinoxydationsschwarz gestattet, und Blau, das für sich oder überküpt für Indigoimitationen verwendet wird. Aufser in der Färberei fangen die Schwefelfarbstoffe aber auch im Kattundruck an, sich rasch Boden zu erobern. Ein wesentliches Hindernifs war hier die Wirkung des Schwefelnatriums auf die Kupferwalzen. [Nur Claytonschwarz, das weder Schwefel noch Schwefelnatrium enthält, läfst sich direct mit Natronlauge aufdrucken [2]).] Durch Vernickeln der Druckwalze und Lackiren des Rakels bis zur Scheide läfst sich dieser Uebelstand allerdings beseitigen, doch scheint auch ein Zusatz von Bisulfit zur Druckfarbe von guter Wirkung zu sein, wobei nach dem Druck chromirt wird (L. Cassella u. Co.). Als Reserve bei Ueberdruck schlägt dieselbe Firma Zinkweifs und Zinkvitriol vor. Als Weifs- oder Buntätze, in Combination mit Beizenfarbstoffen, scheint sich (Aluminium) Chlorat-Blutlaugensalz zu bewähren [3]). Die wichtigsten Fragen der Combination der Schwefelfarben mit anderen Farbstoffen im Kattundruck sind demnach im Princip wenigstens gelöst und es ist mit Sicherheit zu erwarten, dafs die Schwefelfarben auch hier eine sehr weitgehende Verwendung finden werden.

Grofses Interesse in der Baumwollfärberei und -druckerei erregte ein neuer Farbstoff der Anthrachinonreihe, der von der Badischen Anilin- und Sodafabrik unter der Bezeichnung Indanthren [4]) in den Handel gebracht wurde, sowohl wegen seiner eigenthümlichen bequemen Anwendungsform wie durch die aufserordentliche Lichtechtheit seiner reinblauen Nuancen. Das Färben erfolgt in einer Art alkalischer Küpe, die durch Lösen von Indanthren in Natronlauge und Hydrosulfit, wegen ziemlich schwerer Löslichkeit des Farbstoffes in der Wärme hergestellt wird. In dieser intensiv blau gefärbten Lösung färbt sich Baumwolle direct, ohne dafs beim Liegen an der Luft nachträglich eine merkliche Veränderung zu beobachten ist. Für Kattundruck wird Indanthren S zusammen mit Zinnoxydulnatron verwendet oder mit Eisenvitriol und Zinnsalz aufgedruckt und durch Natronlauge passirt. Oxy-

[1]) L. Cassella u. Co., franz. Pat. 308 238 vom 18. Februar 1901; vergl. auch Actienges. f. Anilinfabrikation Berlin, franz. Pat. 307 255 vom 21. Januar 1901. — [2]) Green, Rev. gén. mat. color. 1901, S. 88. — [3]) L. Cassella u. Co.; Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., franz. Pat. 313 413 vom 1. August 1901. — [4]) D. R.-P. 129 845 vom 6. Februar 1901.

dationsmittel führen den Farbstoff, in dem ein Azin des Anthrachinons (aus β-Amidoanthrachinon) vorzuliegen scheint, in eine hellgelbe Verbindung über, aus der er durch Reductionsmittel wieder regenerirt wird.

Dem Bedürfnifs nach säureechten rothen, direct ziehenden Baumwollazofarbstoffen haben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. schon seit einiger Zeit durch Darstellung der Azofarbstoffe des Harnstoffderivats der 2,5-Amidonaphtol-7-monosulfosäure Rechnung zu tragen versucht. Die Zahl dieser Farbstoffe (Benzoechtroth L, Benzoechtscharlach GS, 4BS, 8BS) ist inzwischen durch verschiedene neue Marken vermehrt worden, die sich gut einführen. Als reducirendes Aetzmittel wird hierfür milchsaures Zinnoxydul empfohlen [1]. Ein anderes, der Firma Kalle u. Co. patentirtes Aetzmittel [2], das als Leucogen in den Handel kommt und aus Aluminium und Bisulfit besteht, besitzt vor der bisher für energische Reductionswirkungen verwandten Zinkstaub-Bisulfitätze den Vorzug, sich weniger in die Gravuren der Druckwalzen zu setzen. Sehr brauchbar erweisen sich für derartige Zwecke, wie zu erwarten, auch die von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in den Handel gebrachten festen Hydrosulfite [3] (Zinknatriumhydrosulfit).

Wolle. Von Neuerungen auf dem Gebiete der Wollfärberei ist nicht viel zu berichten. Durch das zunehmende Streben nach möglichst echten Färbungen hat namentlich eine bisher vernachlässigte Gruppe von Azofarbstoffen an Bedeutung gewonnen, die, an sich nicht hervorragend, durch eine Nachbehandlung auf der Faser mit Chromat intensivere und sehr echte, meist braune bis schwarze Nuancen liefern. Es sind dies die Azoderivate substituirter o-Amidophenole, wie Pikraminsäure, Nitro- und Chloramidophenolsulfosäuren, Diamidophenolsulfosäuren u. a., die offenbar auf der Faser weiter oxydirt werden. Hierzu dürften auch die Metachromfarben der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation gehören (Metachromgelb R, Metachrombordeaux B, Metachrombraun B u. a.), für welche eine besondere Färbevorschrift gegeben ist [4]. Färbt man die Wolle mit diesen gut egalisirenden Farbstoffen unter Zusatz von Bichromat und Ammoniumsulfat, so wird beim Kochen das Färbebad allmählich durch Entweichen von Ammoniak und Oxydation sauer, Chrom wird in demselben Mafse und schliefslich vollständig fixirt und man erzielt walkechte Färbungen in einem Bade.

Die Herstellung unlöslicher Azofarben auf der Woll- und Seidenfaser bezweckt ein Verfahren von Friedr. Reisz [5],

---

[1] Leipziger Färberztg. 1901, S. 305. — [2] D. R.-P. 121 338. — [3] Franz. Pat. 297 370. — [4] D. R.-P. 122 284. — [5] Färberztg. 1901, S. 17.

nach dem man zuerst mit einer Lösung von β-Naphtol in Seife imprägnirt und dann (ohne zu trocknen) mit einer neutralisirten Diazolösung entwickelt. Bisher hat die naheliegende Uebertragung der „Eisfarben“ von der Baumwoll- auf die Wollfärberei keine brauchbaren Resultate gegeben.

Von Interesse ist die Fähigkeit der ungebeizten Wollfaser, sich in Lösung gewisser complexer anorganischer Eisenverbindungen [$Fe_7S_5(NO_2)_{12}K_2$ (?) aus Eisenvitriol, Schwefelnatrium und Natriumnitrit] intensiv und ziemlich echt schwarz zu färben. Der bräunliche Ton des Schwarz kann durch etwas Berlinerblau neutralisirt werden [1]).

Indigo. Die Verwendung von künstlichem, reinem Indigo, der gegenwärtig aufser von der Badischen Anilin- und Sodafabrik auch von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius u. Brüning in grofsen Quantitäten auf den Markt gebracht wird, dürfte jetzt auch bei den conservativsten Färbern keine Bedenken mehr erregen und der Kampf mit dem Naturproduct kann, im Princip wenigstens, als gewonnen betrachtet werden. Es ist erfreulich, zu constatiren, wie die Möglichkeit, mit reinem Farbstoff zu arbeiten, sowohl in praktischer wie in theoretischer Hinsicht anregend auf die Probleme der Indigofärberei gewirkt hat. Hierzu kam, dafs gerade in dieser Periode auch auf anderen Gebieten fruchtbringende, hier verwerthbare Entdeckungen gemacht wurden — so namentlich die Darstellung fester Hydrosulfitsalze, für deren Gewinnung bereits eine grofse Anzahl von Patenten vorliegen. Diese Salze ermöglichen nicht nur die reinliche Herstellung beliebig concentrirter Stammküpen, sie dürften auch berufen sein, beim Indigodruck eine Rolle zu spielen. So läfst sich analog dem Schlieper-Baum'schen Verfahren Indigo aufdrucken, wenn man den Stoff (Baumwolle oder Wolle) mit einem schwachen Alkali imprägnirt, mit Indigo und Hydrosulfit druckt und dämpft oder auch (ohne Alkali) der Druckfarbe Acetin als Lösungsmittel für Indigweifs zusetzt [2]).

Für die Herstellung von Indigküpen mit synthetischem Indigo dürfte sich gegenwärtig das Product der Badischen Anilin- und Sodafabrik, wie das der Farbwerke Höchst gleich gut eignen, wenn auch in einer früheren Periode der Fabrikation Unterschiede hinsichtlich der Leichtigkeit der Reduction bestanden haben mögen [3]). [Für milde Gährungsküpen wird der aus dem Sulfat in feinster Vertheilung ausgeschiedene Indigo S [4]) empfohlen.] Auch die Färbekraft einer natürlichen und einer synthetischen Küpe scheint

[1]) M. Prudhomme, Rev. gén. mat. color. 1901, S. 97. — [2]) Badische Anilin- und Sodafabrik, franz. Pat. 306 137. — [3]) Vergl. A. Binz und F. Rung, Färberztg. 1901, S. 85. — [4]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 121 450.

ceteris paribus die gleiche zu sein; die Absorptionsfähigkeit der Faser, welche Indigweifscalcium-(oder Natrium-)salz aufnimmt, wird offenbar durch einen mehr oder weniger grofsen Alkaligehalt der Küpe stärker beeinflufst [1]) als durch die Anwesenheit der Verunreinigungen des natürlichen Indigo. Der anfänglich empfohlene Zusatz von Leim u. s. w. zur Küpe [2]) ist daher wohl allgemein wieder aufgegeben. Mehr Beachtung verdient eine Beobachtung der Badischen Anilin- und Sodafabrik [3]), der zu Folge fein vertheilter (etwa aus Thiosulfat niedergeschlagener) Schwefel die Aufnahmefähigkeit der Wolle oder Baumwolle bedeutend erhöht. Druckt man solchen (oder Schwefelblumen) auf, so erhält man beim Küpen ein dunkelblaues Muster auf hellblauem Grunde.

Zunehmende Verwendung fanden in letzter Zeit Combinationen von Indigblau mit einer Anzahl seiner künstlichen Concurrenzfarbstoffe [die in ihrem chronologischen Auftreten von C. Weingärtner [4]) zusammengestellt wurden]. Unter diesen sind die neueren Schwefelfarbstoffe, wie Katigenindigo, Immedialblau, Pyrogenblau, Kryogenblau u. s. w., nicht nur in Folge ihrer Echtheit die wichtigsten, sondern auch weil sie sich sehr bequem mit Küpenblau combiniren lassen. Das von A. A. Smirnoff und B. A. Rosenthal [5]) beschriebene Küpen von Schwefelfarbstoffen und Indigo zusammen ist wohl kaum von praktischem Interesse, dagegen wird Indigo mit Vorliebe auf vorgefärbtes Schwefelblau oder -schwarz geküpt, das dabei (vielleicht wegen des Schwefelgehaltes) geradezu als Beize wirkt und einige Züge erspart [6]). Die Resultate sind in Bezug auf Echtheit und Nuance aufserordentlich zufriedenstellend.

In einer Reihe von Patenten beschreiben Kalle u. Co. [7]) eine Anwendungsform ihres Indigosalzes (o-Nitrophenylmilchsäureketon), das bisher als Bisulfitverbindung aufgedruckt und durch eine Natronlaugepassage entwickelt wurde. Sicherere und ausgiebigere Resultate werden erhalten, wenn man eine Mischung von Ketonbisulfit mit einer Verdickung von gebrannter Stärke und viel Aetznatron aufdruckt und dann trocken unter Luftabschlufs zweckmäfsig bei Temperaturen von über 104° dämpft. Da die Fixirung des Indigos hierbei durch Reduction des intermediär aus dem Keton entstandenen erfolgt, läfst sich das Verfahren auch mit feingemahlenem Indigblau ausführen. Es scheint zuverlässigere Resultate zu geben als das im Princip chemisch übereinstimmende von Schlieper-Baum, gestattet aber in dieser Form die wichtige

---

[1]) A. Binz und F. Rung, Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 661. — [2]) Badische Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. 121 665. — [3]) Franz. Pat. 306 168 vom 10. December 1900. — [4]) Oesterr. Wollen- u. Leinenindustrie 1901, S. 1094. — [5]) Färberztg. 1901, S. 19. — [6]) Ibid. 1901, S. 158. — [7]) D. R.-P. 108 722, 109 800, 122 033, 123 607, 123 608, 126 595, 126 596.

gleichzeitige Erzeugung anderer Dampffarben, wie Alizarin, wofür dann der Stoff vorher mit Türkischrothöl imprägnirt wird.

Das Indigo-Aetzverfahren, das auf geküpter Baumwolle ein tadelloses Weifs giebt, lieferte in der bisher angewandten Weise — Aufdruck von Chromat, Aetzen durch eine Passage durch Schwefelsäure-Oxalsäurelösung — auf Seide ein ungenügendes Resultat. Auch hier wie auch auf Wolle erhält man nach einer Beobachtung der Badischen Anilin- und Sodafabrik[1]) ein reines Weifs, wenn man den geätzten Stoff einer nachträglichen Behandlung mit Bleichmitteln, wie schweflige Säure, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w., unterwirft. Mit dem Chromat können zur Erzielung farbiger Muster auch chromsäurebeständige Farbstoffe, wie Indulinscharlach, Rhodamin 3B, Azoflavin u. a. aufgedruckt werden.

Eine Combination von Indigo mit basischen Farbstoffen beschreibt E. C. Kayser[2]). Man druckt ein Muster mit einer Mischung von Tannin und Indigosalz, hierauf ein zweites verschiedenes mit Natronlauge darüber. An den nicht mit Natronlauge bedruckten Stellen bleibt Tannin, das nach dem Entwickeln des Indigblaus als Beize für einen basischen Farbstoff benutzt wird. So entsteht das erste Muster ganz unregelmäfsig aus zwei Farben zusammengesetzt. Das Verfahren läfst sehr zahlreiche Variationen zu. Die bekannten älteren Methoden des Aetzens und Reservirens von Indigo finden sich in ihrer historischen Entwickelung zusammengestellt in der Leipziger Färberzeitung 1901, S. 401, 411.

Appretur.

Die Herstellung einer Appreturmasse ist so sehr Sache des Praktikers, dafs für den Chemiker eigentlich nur ein analytisches Interesse übrig bleibt. Die Aufgabe, eine fertige Appretur auf dem Stoffe in ihre einzelnen Bestandtheile zu zerlegen, ist aber bekanntlich eine aufserordentlich schwierige und deshalb sind immer noch Mittheilungen über die Zusammensetzung verschiedener, häufig verwendeter Appreturen und die Wirkungsweise ihrer einzelnen Bestandtheile (verkleisterte Stärke, Dextrin, Traubenzucker, fettsaure Salze, Wachs, anorganische Salze u. s. w.), wie sie von Fürth[3]) und M. Dietzmann[4]) gemacht wurden, recht dankenswerth.

Verschiedene neuere Angaben und Vorschläge zum Wasserdichtmachen von Stoffen bringen nichts principiell Neues. Das Problem ist hier, die einzelnen Fasern mit einer wasserabstofsenden

---

[1]) D. R.-P. 118 287, 121 142, 122 265. — [2]) Färberztg. 1901, S. 374. — [3]) Ibid. 1901, S. 1. — [4]) Ibid. 1901, S. 341.

colloidalen Substanz zu überziehen, ohne die Poren des Gewebes zu verstopfen und sie dadurch wasserundurchlässig zu machen, aber luftdurchlässig zu lassen. Die bekannten hierfür benutzten Mittel, Thonerdesalze und fettsaure Salze (Seifen) resp. Gerbsäure, bespricht C. O. Weber[1]). Andere Vorschläge bezwecken Imprägnirungen mit Wachs und Terpentinöl (H. H. Dennet, franz. Pat. 301 497), mit Lanolin in Benzollösung (Serkowsky, franz. Pat. 301 184), mit Leim und Chromsalzen (Baswitz, franz. Pat. 298 989), fett- und harzsaurem Zink in Benzollösung (J. E. Thornton, D. R.-P. 124 973), fettsaurer Thonerde und Paraffin (P. Grend und A. Bachelard, franz. Pat. 307 607) u. a. m.

---

[1]) Journ. soc. dyers and colorists 17, 147.

Photographie.

Von

J. M. Eder und **E. Valenta.**

Photographische Objective.

Während bis in die letzt verflossenen Jahre bei Construction von modernen Objectiven meist Combination von drei, vier und mehrfach verkitteten Linsen Verwendung fanden, geht das Bestreben der Optiker neuester Zeit darauf hinaus, sehr lichtstarke Objective mittelst Linsensysteme zu erreichen, deren einzelne Linsen einfach und von einander getrennt sind. Hierher gehört z. B. der Tripleanastigmat von Voigtländer, das Unar von Zeifs u. a.[1]). In jüngster Zeit hat die letztgenannte Firma eine neue Serie Ib des Unars in den Handel gebracht, welche sich durch sehr grofse Helligkeit ($f/4,5$) auszeichnet und für Momentaufnahmen bei relativ wenig Licht sehr gut geeignet erscheint.

Die Firma Voigtländer u. Sohn in Braunschweig bringt für die Zwecke der Autotypie sehr geeignete lichtstarke Objective in den Handel (relative Helligkeit $f/7,7$), welche unter Benutzung der Grebe'schen Coincidenzblenden eine sehr gute Ausnutzung der Helligkeit gestatten[2]).

H. Rietzschel in München erhielt ein D. R.-P.[3]) auf einen neuen Anastigmat, welchen er „Linear-Doppelanastigmat" nennt. Es ist dies ein Doppelobjectiv mit je vierfach verkitteten Linsen, welches bei aufgehobenem Astigmatismus und behobener sphärischer und chromatischer Aberration ein ebenes Bildfeld giebt. Die Helligkeit ist $f/5$ bis $f/6$.

Leitz in Wetzlar bringt ein lichtstarkes Doppelobjectiv von grofser Helligkeit ($f/5$), welches er als „Summar" bezeichnet, in den Handel[4]).

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 8, 494 (1898); 9, 454 (1899); 10, 516 (1900). — [2]) Photogr. Corresp. 1901, S. 84. — [3]) Nr. 118466. — [4]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1902; D. R.-P. 118433.

E. F. Grün construirte ein neues Objectiv, welches die Helligkeit $f/1{,}5$ und $f/0{,}84$ besitzt und Momentaufnahmen bei Gaslicht ermöglichen soll [1]). Bei diesem Objectiv werden Flüssigkeitslinsen verwendet. Kiesling in Berlin legte das Objectiv vor; Hoegh bemerkt, dafs schon 2° Temperaturdifferenz ähnliche Linsen unbrauchbar machen [2]).

Franz Cedivoda empfiehlt zur Achromasirung von Boratglaslinsen die Phosphatgläser an Stelle von Silicatgläsern [3]).

Unter dem Namen „Holostigmat" wird von der Firma W. Watson & Sons (London) ein aus je dreifach verkitteten Linsen bestehendes Objectiv erzeugt. Dasselbe hat einen Bildwinkel von 86° und die Helligkeit $f/6{,}4$ [4]).

Die Firma Bausch und Lomb in Rochester fabricirt ein symmetrisches anastigmatisches Doppelobjectiv von der Helligkeit $f/{,}68$, welches nach dem Typus der Voigtländer'schen Collineare construirt zu sein scheint [5]).

Photochemie, Sensitometrie.

Theorie des latenten Lichtbildes.

Wasserstoffsuperoxyd bildet sich nach Wilson in Form ungeladener Tröpfchen durch die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf feuchten Sauerstoff. Die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxydlösungen ist im Lichte wesentlich stärker als im Dunkeln; eine Oberfläche von Wasserstoffsuperoxydlösung vermag während der Zersetzung im Lichte negative Ladungen stärker zu zerstreuen als eine Wasseroberfläche [R. F. d'Arcy [6])].

Chataway, Orton und Stevens untersuchten die Zersetzung von Jodstickstoff unter dem Einflusse des Lichtes, wobei derselbe in Stickstoff und Jodwasserstoff zerfällt; bei Gegenwart von Ammoniak entsteht Stickstoff, Jodammonium und Ammoniumjodat. Die Zersetzung des Jodstickstoffs erfolgt am raschesten unter der Einwirkung von rothen Strahlen [7]).

J. Pinnow [8]) stellte Versuche über den Einflufs der Concentration eines Gemisches von Jodkalium und Schwefelsäure auf dessen Lichtempfindlichkeit an und fand, dafs im Sonnenlichte die Menge des freiwerdenden Jods proportional der Schwefelsäure ist (bei einer Grenze von 1 g Schwefelsäure pro Liter Wasser).

---

[1]) Brit. Journ. Photogr. 1901, S. 239. — [2]) Photogr. Mitth. 1901, S. 816. — [3]) Chem.-Ztg. 25, 347—350. — [4]) Photography 1901, S. 474. — [5]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1901. — [6]) Phil. Mag. [6] 3, 42 f. — [7]) Amer. Chim. Journ. 24. — [8]) Journ. of the Chem. Soc. 1901, S. 634.

Substanzen, welche sich im Lichte zersetzen, vermindern die Fluorescenzhelligkeit von Lösungen gewisser fluorescirender Körper, wie Fluoresceïn, Akridinsulfat, Chininsulfat, Anthracen, β-Naphtylamin u. s. w. Andererseits erweisen sich solche die Fluorescenz der genannten Stoffe schwächenden Körper lichtempfindlich. Hierher gehört auch die Jodwasserstoffsäure, über welche Pinnow eingehend schreibt [1]).

Quecksilberchloridlösung zersetzt sich im Sonnenlichte allmählich unter Abscheidung von Mercurochlorid [2]).

Chlorsilber wird in einer Wasserstoffatmosphäre unter dem Einflusse des Lichts allmählich dunkel gefärbt, indem Reduction zu Ag unter Bildung von HCl eintritt. Die Reaction verläuft sehr langsam. Sie ist nicht umkehrbar [Jouniaux [3])].

Wie Koloman Emszt [4]) constatirte, entstehen bei der Umsetzung von Cuprohaloiden mit Silbernitrat nicht Silbersubhaloidverbindungen, sondern Gemenge von Silber mit Silberhaloiden.

Chlorsilber wird unter Wasser bei Gegenwart von Ammoniak im Lichte nicht rascher zersetzt als ohne Ammoniak; daraus folgert Lüppo-Cramer [5]), dafs die Wirkung von Sensibilisatoren beim Auscopirprocesse nicht einfach dadurch erklärt werden könne, dafs eine chlorabsorbirende Substanz zugegen sein müsse. Die Silbercitrate, -tartrate u. s. w. dürften daher nicht blofs secundär wirken, sondern ihre Gegenwart ist trotz ihrer geringeren Lichtempfindlichkeit an und für sich zur durchgreifenden Reduction nothwendig.

S. North [6]) stellte Versuche über die Lichtempfindlichkeit von Bromblei an. Das Bromblei ist weit unempfindlicher als Bromsilber, es wird erst bei tagelanger Belichtung dünner Schichten eine Schwärzung erhalten. Dabei tritt ein Bromverlust ein.

Nickelsulfat in Krystallen verändert sich unter dem Einflusse der Luft, aber das Licht übt hierbei entgegen der Angabe von D. Dombroserdow [7]) keinen Einflufs [Konig [8])].

Ueber die Lichtempfindlichkeit von Metallen der Chromgruppe, insbesondere des Wolframs und Molybdäns veröffentlichte Thorne Backer [9]) eine ausführliche Abhandlung.

Zur Herstellung von Molybdänbildern verwendet Backer eine Lösung von 1 g Molybdän in Königswasser, welche mit Wasser auf 20 ccm gebracht und in welcher sodann 1 g Gelatine quellen gelassen und gelöst wurde. Mit

---

1) Berl. Ber. 34, 2528—2543. — 2) Journ. Photography 1902, S. 245. — 3) Chem. Centralbl. 2, 267 (1901); Compt. rend. 132, 1558—1560. — 4) Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 346—354. — 5) Photogr. Corresp. 1901, S. 447 f. — 6) Photogr.-opt. Chronik 1901, S. 461. — 7) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 32, 300—302. — 8) Beiblätter z. d. Annal. d. Phys. u. Chem. 25, 132. — 9) The Photogr. Journ. 1901, S. 333.

dieser Lösung wird Papier überzogen und im Sonnenlichte copirt, das Bild fixirt man mit einprocentiger Essigsäure.

Uranphosphat ist für sich nicht lichtempfindlich, wohl aber in Lösung mit Weinsäure. Uranbromidlösung auf Papier giebt Lichtbilder, welche sich mit rothem Blutlaugensalz hervorrufen lassen. Trockenes Uranferricyanid erleidet im Lichte einen Gewichtsverlust. Tellurchlorid auf Papier wird im Lichte verändert, so dafs Ferricyankalium ein blaues Bild erzeugt.

J. Matuschek[1]) studirte den Einflufs des Sonnenlichtes auf Lösungen von rothem Blutlaugensalz in Wasser. Er fand, dafs für Concentrationen von 5 Proc. abwärts das Gesetz: dafs aus solchen Lösungen, deren Concentration in arithmetischer Reihe abnimmt, das Licht unter sonst gleichen Bedingungen Eisenoxydhydrat in zunehmender arithmetischer Reihe ausscheidet, Geltung hat. Der Genannte constatirte ferner, dafs wässerige Lösungen von rothem Blutlaugensalz unter sonst gleichen Umständen unter Abscheidung von Fe(OH) vom Lichte leichter zersetzt werden als solche gleichen Eisengehaltes vom gelben Blutlaugensalz[2]).

Schweflige Säure wirkt auf gelbes Blutlaugensalz nur unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes und bei Luftzutritt unter Bildung von Berlinerblau ein; rothes Blutlaugensalz dagegen giebt mit SO_2 sowohl beim Erwärmen als auch im Sonnenlichte Berlinerblau[3]).

G. Ciamician und P. Silber[4]) stellten Versuche über die durch das Licht bewirkten Veränderungen zwischen verschiedenen Alkoholen, Zuckerarten und Ameisensäure einerseits und Chinon sowie demselben verwandten Verbindungen andererseits an, deren Resultate in einer Tabelle zusammengestellt sind. Sie stellten bei weiteren Versuchen fest, dafs o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrobenzoësäure übergeht und dafs diese Umwandlung in indifferenten Lösungsmitteln rascher vor sich geht. In Alkohol als Lösungsmittel bilden sich die Ester der o-Nitrobenzoësäure[5]). Nach weiteren Versuchen der Genannten[6]) wird durch Chinon aus Aethylalkohol, Acetaldehyd, Isopropylaldehyd u. s. w. unter der Einwirkung von Licht Aceton erzeugt, Butylalkohol wird oxydirt, während das Chinon in Hydrochinon übergeht.

Zucker wird nach Gillot[7]) durch Mineralsäuren im Lichte rascher in Invertzucker überführt als im Dunkeln; besonders wirksam sind blaues, violettes und ultraviolettes Licht.

---

[1]) Chem.-Ztg. 25, 522—523. — [2]) Ibid. 25, 601. — [3]) Ibid. 25, 612. — [4]) Beibl. zu d. Ann. d. Phys. u. Chem. 25, 443. — [5]) Ibid. 25, 948. — [6]) Atti Roy. Accad. dei Lincei Roma [5] 10, I, 92—103. — [7]) Journ. Chem. Soc. 1901, S. 127.

Eingehende Studien über die Lichtempfindlichkeit des Fluoresceïns, seiner substituirten Derivate, sowie der Leukobasen derselben veröffentlichte Oskar Gros[1]). Er fand folgende Resultate:

Die Leukobasen der Triphenylmethanfarbstoffe sind stark lichtempfindlich.

Durch Eintritt einer Nitrogruppe in eine Leukobase der Fluoresceïnfarbstoffe wird die Geschwindigkeit, mit der sich die Leukobase im Dunkeln zum Farbstoffe oxydirt, stark erhöht.

Das Ausbleichen der Triphenylmethanfarbstoffe im Lichte beruht auf Oxydation derselben. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs sich an der im Lichte erfolgenden Reaction in erster Linie die Ionen der Leukobasen der Farbstoffe betheiligen. Der entstehende Farbstoff wirkt in den Leukobasen so lange, als seine Concentration eine gewisse Grenze nicht überschritten hat, beschleunigend auf die Oxydation derselben.

Die Gegenwart fremder Farbstoffe erhöht die Lichtempfindlichkeit der Leukobasen und Farbstoffe.

Die Reaction zwischen Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat im Lichte wird durch Farbstoffzusatz stark beschleunigt.

Die katalytische Wirkung der Farbstoffe bethätigt sich schon bei aufserordentlich geringen Concentrationen und geht mit steigender Concentration der Farbstoffe durch ein Maximum.

Die Fähigkeit der Farbstoffe, katalytisch zu wirken, wird wahrscheinlich durch Lichtabsorption erregt, die Farbenempfindlichkeit der Leukobasen erstreckt sich in Folge dessen nicht nur auf die Strahlen, welche von ihnen selbst absorbirt werden, sondern auch auf solche, welche von dem entstehenden Farbstoffe absorbirt werden.

Ueber die Theorie des latenten Bildes liegen ausführliche Untersuchungen von Lüppo-Cramer vor[2]). Halogen, resp. Sauerstoff zuführende Körper (Perchloride, Chromsäure, Ferricyankalium) zerstören das latente Bild, so dafs es sich auch nicht mehr entwickeln läfst. Diese Substanzen drücken die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers, wenn man sie vor der Belichtung anwendet, so herab, dafs dieselbe auf den fünften oder achten Theil der früheren Empfindlichkeit sinkt. Brom absorbirende Substanzen, wie Hydrochinon, Gallussäure, Tannin, Narcotin bewirken, selbst wenn man danach wieder auswäscht, bei Bromsilbercollodion Steigerung der Empfindlichkeit. Es ist somit die unmittelbare Gegenwart dieser Sensibilisatoren beim Belichten nicht nothwendig.

Lüppo-Cramer hält es für wahrscheinlich, dafs das fixirte

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 157 (1901). — [2]) Lüppo-Cramer Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie. Halle a. S. 1902; Photogr. Corresp. 1901, S. 145, 559.

latente Bild aus metallischem Silber bestehe. Precht[1]) stellte die ganz unerwiesene Behauptung auf, dafs die Ursache der Entwickelungsfähigkeit der fixirten Bromsilberbilder in Keimen von Schwefelsilber (??) liege. Gegen diese Behauptung nehmen Eder[2]), Lüppo-Cramer[3]) und Schaum[4]) Stellung.

K. Schaum kommt bei seinen Studien zu dem Resultat, dafs von den Theorien über die Natur des latenten Lichtbildes die Subhaloidtheorie den Vorzug verdiene[5]). Das Subhaloid wird vom Entwickler reducirt. Das fertige fixirte Negativ besteht aus metallischem Silber. Die Structur wird auf Grund mikroskopischer Messungen beschrieben[6]).

Zur Prüfung von Trockenplatten empfiehlt Chapman Jones ein „Sensitometer", welches aus 25 quadratischen Feldern von abgestufter Dichtigkeit und je vier farbigen Feldern neben einem Streifen Neutralgrau besteht. Vier dieser Quadrate lassen Licht durch, welches einem bestimmten Spectralbezirke angehört. Aufserdem ist noch ein Quadrat mit Strichzeichnung, über welcher ein Halbtonnegativ liegt. Mit dem kleinen Apparate lassen sich Prüfungen von gewöhnlichen und orthochromatischen Platten, Farbenfiltern u. s. w. vornehmen.

Der Apparat wurde von J. M. Eder[7]) untersucht und dessen Angaben auf die weitaus genaueren des Scheiner'schen Sensitometers bezogen, so dafs mit Hülfe der Eder'schen Zahlen die Chapman Jones-Grade leicht ohne Weiteres in Scheiner-Grade umgewandelt werden können.

K. Schaum schrieb über elektrochemische Actinometer[8]).

Bringt man an eine Platinelektrode ein Gemisch aus einem Oxydationsmittel mit den umkehrbar aus diesem entstehenden Reductionsmittel, so ist die Potentialdifferenz an der Platinelektrode, wie Verfasser gezeigt hat[9]), gegeben durch die Gleichung:

$$\pi = K \ln z \frac{C_i}{C_o},$$

in welcher K und z von der chemischen Natur der Stoffe, sowie von der Temperatur abhängige Constanten, C_i und C_o die molekularen Concentrationen der Oxyd-, resp. der Oxydulionen bedeuten.

Nun werden bekanntlich mehrwerthige Oxydionen unter der Einwirkung des Lichtes durch das Anion der Oxalsäure in Oxydulionen unter Bildung von Kohlendioxyd übergeführt, wie z. B.:

$$2\,Fe^{+++} + (COO)_2^{--} \longrightarrow 2\,Fe^{++} + 2\,CO_2.$$

[1]) Photogr. Corresp. 1901, S. 359. — [2]) Ibid. 1900, S. 667. — [3]) Ibid. 1900, S. 358, 418. — [4]) Physik. Zeitschr. 1901, S. 553. — [5]) Ibid. 1901, S. 536, 552. — [6]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1901, S. 280. — [7]) Photogr. Corresp. 1901, S. 430. — [8]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1902, S. 128. — [9]) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 316 (1899).

Taucht man in eine derartige Lösung eine Platinelektrode, so wird deren Potential beim Belichten nach der angeführten Formel sinken, und es ist ersichtlich, dafs solche Gemische am geeignetsten sind, bei denen die Oxydulverbindung eine erhebliche Löslichkeit besitzt.

Nach Versuchen, welche Schaum in Gemeinschaft mit Herrn R. von der Linde ausgeführt hat, läfst sich für diese Messungen am besten eine neutrale Lösung von Kaliumferrioxalat verwenden. Die durch Belichtung bewirkten Potentialänderungen an Platinelektroden wurden mit Hülfe einer Normalelektrode (Hg | HgCl, 0,1 n. KCl) bestimmt.

J. M. Eder[1]) untersuchte mittelst quantitativer Spectralanalyse das Absorptionsspectrum von zwei als Farbenfilter benutzten Lösungen, nämlich von Kupfersulfatammoniak (25 g $CuSO_4$ unter Zusatz von NH_3 gelöst und die Lösung auf ein Liter gebracht) und Kaliummonochromat (40 g pro Liter). Das blaue Kupferfilter läfst wesentlich nur jene Strahlen durch, welche der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers entsprechen; das Chromfilter läfst nur Strahlen durch, welche der Farbensensibilisirung orthochromatischer Platten entsprechen. Durch Anwendung der sensitometrischen Methoden mit Hefnerlicht und Vorschalten dieser Lichtfilter kann man die relative Farbenempfindlichkeit photographischer Platten messen. Für Erythrosinplatten ist das Empfindlichkeitsverhältnifs von blau zu gelb etwa 1:4 bis 1:5 (für Hefnerlicht; Benzinlicht verhält sich ähnlich). — Ferner bestimmte der Genannte aufs Neue die Empfindlichkeitsmaxima für Bromsilbergelatine, Jodsilbercollodion und Chlorgelatine. Desgleichen wurde die Sensibilisirungswirkung bestimmter Eosinfarbstoffe (Eosin Erythrosin, Rose bengale) auf verschiedene photographische Schichten in dem Bereich der Untersuchungen einbezogen und endlich die chemische Helligkeit der Wallrathkerze mit jenen der Amylacetatlampe verglichen.

E. R. Laird photographirte das Absorptionsspectrum des Chlors[2]). Ueber Funkenspectren erschien ein Werk von G. A. Hamsalech: „Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles.“ Paris 1901.

Unsichtbare Lichtstrahlen.

C. B. Drofsbach[3]) untersuchte ultraviolette Absorptionsspectren der Lösungen von Säuren und Salzen, welche

---

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien 110, II, 1103—1124 (11. Juli 1901). — [2]) Astrophysical Journ. 1901, Nr. 2. — [3]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 91—93.

Lichtabsorption im Ultraviolett bewirken. In farblosen Lösungen wird die Absorption durch die Anionen bewirkt, daher zeigen alle farblosen Nitrate gleiche Absorption, während die Sulfate derselben Metalle auch im Ultraviolett farblos sind. Die Silicate von Metallen, deren Ionen nicht absorbiren, scheinen im reinen Zustande völlig farblose Gläser zu geben.

P. G. Nutting[1]) stellt auf photographischem Wege Untersuchungen über Reflexion und Transmission von ultraviolettem Lichte durch Metalle und andere Substanzen an. Er fand z. B., dafs versilberter Quarz, welcher für optische Strahlen undurchlässig, noch durchlässig für Lichtstrahlen von $\lambda = 310 - 340 \mu\mu$ ist. Festes Cyanin reflectirt das Licht metallisch für das sichtbare Spectrum, nicht aber für Ultraviolett. — Manche farblose Petroleumsorten reflectiren stark Ultraviolett.

V. Schumann[2]) zeigte unter Benutzung des Vacuumspectrographen, dafs reiner Wasserstoff für das äufserste Gebiet ultravioletter Strahlen vollständig lichtdurchlässig ist.

Ueber Absorption von Jod und Bromlösungen im Ultraviolett stellte W. Demmering[3]) Untersuchungen an. Er beobachtete das Spectrum von $\lambda = 361$ bis $\lambda = 214 \mu\mu$ und fand, dafs die Absorptionsspectren nichtleitender Halogenverbindungen von Fall zu Fall verschieden sind. Dagegen stimmen diejenigen von Lösungen mit Jodion unter sich vollständig überein, ebenso solche mit Bromion. Chlorion absorbirt in dem untersuchten Gebiet nicht.

Ueber die Dispersion der Jenaer Gläser im Ultraviolett liegt eine Arbeit von H. Trommsdorf[4]) vor, auf welche wir verweisen müssen.

Gase, welche von Kathodenstrahlen durchsetzt sind, werden ionisirt, und ist die Ionisation bei Strahlen von gegebener Intensität dem Drucke des Gases proportional. Bei gleichem Drucke ist sie von der Natur des Gases abhängig [J. C. Mac Lennan[5])].

Becquerel stellte Beobachtungen über das Strahlungsvermögen von Uran bei sehr niederen Temperaturen an. Er fand, dafs die Uranstrahlung bei Temperaturen der flüssigen Luft unverändert bleibt. Derselbe Autor zeigte seiner Zeit, dafs bei Erzeugung eines Niederschlages von Baryumsulfat in einer Lösung von Uranchlorid der Niederschlag stark radioactiv wird, während die Radioactivität des zurückbleibenden Uransalzes stark abnimmt. Nach öfterer Wiederholung der Fällung ist das Uransalz fast ohne Activität, erhält dieselbe aber nach Verlauf eines längeren Zeitraumes (18 Monate) fast vollständig wieder[6]).

---

[1]) Physical Review 1901, S. 193. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 378. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 744. — [4]) Inaugural-Dissertation. Jena 1901. — [5]) Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 513—545. — [6]) Compt. rend. 133, 199—202.

Berthelot, Studien über das Radium[1]). Verfasser hat die von ihm entdeckte Zersetzung des Jodpentoxydes durch Radiumstrahlen[2]) in Jod und Sauerstoff, welche analog der Einwirkung gewöhnlicher Lichtstrahlen vor sich geht, aber nur sehr schwach ist, eingehender studirt.

Herr und Frau Curie haben gezeigt, daſs jede Substanz in der Nähe eines radioactiven Baryumsalzes selbst radioactiv wird, doch nimmt deren Activität nach Entfernung des activen Baryumsalzes ab.

Debierne zeigte, daſs Baryumsalze, welche in innige Berührung mit Actiniumsalzen gebracht wurden, zeitweise einen Theil der Eigenschaften der activen Baryumsalze erwarben und monatelang behalten[3]).

K. G. Hoffmann und E. Strauſs antworteten auf eine Bemerkung Giesel's[4]) zu ihrer Arbeit über radioactive Stoffe. Die Genannten studirten ferner mit A. Korn[5]) gemeinsam die Einwirkung der Kathodenstrahlen auf radioactive Substanzen[6]). Unter dem Einflusse dieser Strahlen fluorescirten Quecksilber-, Thallo-, Zirkon- und Thoriumsulfat, ohne die Fähigkeit zu erlangen, im Dunkeln auf die photographische Platte einzuwirken. Baryumsulfat, -nitrat, -titanat und -wolframat, Gadoliniumoxyd und die aus Samarskyt abgeschiedenen seltenen Erden (welche zunächst stark activ waren, diese Eigenschaft aber allmählich verloren hatten), lieſsen sich nicht activiren. Wismuthhydroxyd wurde vorübergehend dunkel gefärbt, blieb aber inactiv. Dagegen gewann das Bleisulfat aus den leichter löslichen Fractionen, von Uranpecherz, Broggerit, Cleveït u. s. w., die verloren gegangene Activität wieder.

Photographie in Körperfarben.

In neuerer Zeit wurden wiederum von mehreren Seiten Versuche zur Herstellung farbiger Bilder auf dem Wege des Ausbleichens von Farbenmischungen angestellt, nachdem das Verfahren früher bereits wiederholt von Herschel, Vallot[7]) versucht worden war, ohne daſs damit wesentliche Resultate erzielt wurden, da das Ausbleichen der Farben zu lange Zeit erforderte. Worrel in Graz[8]) hat in dem Anisol, Neuhaus[9]) in Wasserstoffsuperoxyd ein Mittel gefunden, um das Ausbleichen zu beschleunigen, und es geben die von den Genannten empfohlenen Präparationen Schichten, welche in einigen Minuten, im Sonnenlichte unter farbigen Glasbildern belichtet, ein farbiges Bild liefern. Als Farb-

[1]) Compt. rend. 133, 977—980. — [2]) Ibid. 133, 659—664, 973—976. — [3]) Phys. Zeitschr. 2, 500 (1901). — [4]) Berl. Ber. 34, 3772. — [5]) Ibid. 34, 3037. — [6]) Ibid. 34, 407—409. — [7]) Moniteur de la Photographie 1895, S. 318. — [8]) Photogr. Corr. 1902, S. 282. — [9]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1902.

stoffe dienen rothe, blaue und gelbe Anilinfarbstoffe, wie z. B. Eosin, Victoriablau, Thiazolgelb u. s. w. Zur Herstellung directer Farbenbilder in der Camera ist das Verfahren in seiner gegenwärtigen Gestalt aber wegen der relativ grofsen Unempfindlichkeit der Schichten nicht geeignet.

Künstliches Licht.

Die Bemühungen, den Hauptnachtheil der Verwendung von Blitzpulvergemischen, die Rauchentwickelung, auf ein Minimum zu beschränken, führte in den letzten Jahren, abgesehen von der Construction mechanisch wirkender Rauchfänger, zur Verwendung von Aluminium statt des Magnesiums (Argentorat von Weifs und Voltz), ferner suchte man specifisch schwere Körper als Zusätze zu verwenden, um das Aufsteigen des Rauches zu verhindern. Derartige Gemische sind z. B. das Bayer-Blitzlicht, welches Braunstein enthält. Zusätze von rothem Phosphor wurden gemacht (Blitzpulver Excelsior), wahrscheinlich, weil dieser Körper bei der Verbrennung Phosphorpentoxyd giebt, welches ungemein hygroskopisch ist und ein leichteres Zusammenballen und Zubodensinken der Magnesiatheilchen bewirkt. Charles Henry[1]) empfiehlt Baryumsuperoxyd und schliefst das Blitzpulver in Collodion ein.

Die so erzielten Gemische, insbesondere die Aluminiumblitzpulver, sind wenn auch nicht rauchlos, so doch rauchschwächer als die alten Mischungen von Magnesium mit Chloraten, Kaliumpermanganat, Salpeter u. s. w.

Die elektrische Bogenlampe wird in neuester Zeit wieder mehrfach als Lichtquelle für Portraitateliers empfohlen. Dabei ist die Anordnung so getroffen, dafs das von weifsen Schirmen reflectirte Licht und nicht directes oder durch matte Scheiben diffus gemachtes Bogenlicht benutzt wird.

Für die Zwecke des Vergröfserns, Copirens u. s. w. wird Prefsgasglühlicht[2]) empfohlen. Derartige Lampen, welche bis 400 Kerzen Helligkeit ergeben sollen, bringt die Firma Unger und Hoffmann als „Mita-Licht" in den Handel[3]).

Bromsilbergelatine (-Trockenplatten, -Papiere, -Films, -Negativpapier).

Die meisten Trockenplatten des Handels besitzen eine Schichtdicke von 0,035 mm, während in neuerer Zeit Platten mit der geringen Dicke von 0,025 mm auf den Markt kommen [Gaedicke[4])].

---

[1]) La Photographie 1901, Nr. 8; Photogr. Rundschau 1901, S. 261. — [2]) Benzingas-Glühlicht von Siegel und Butziger. — [3]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1902. — [4]) Photogr. Wochenbl. 1901, S. 390.

Auf dem internationalen Congrefs für Photographie wurde beschlossen, für alle Plattenformate bis 8,0 × 9 Glas von der Stärke 0,7 bis 1 mm, für solche von 9 × 12 bis 9 × 18 dünnes Glas (1 bis 1,3 mm) und für Platten von mehr als 13 × 18 cm gewöhnliches Glas (1,3 bis 2 mm) zu verwenden.

Matte Bromsilbergelatineschichten werden nach Lumiere [1]) durch Zusätze von Kieselguhr (bis 40 g pro Liter) zur fertigen Emulsion erhalten. Solche Emulsionen eignen sich zur Herstellung von Bromsilbergelatinepapieren mit matter Schichte (wohl auch für Diapositive als Fensterschmuck).

O. Moh in Görlitz nahm ein Patent auf die Herstellung von Negativpapier [2]). Auf eine unbedeckte Papierfläche wird erst eine Kautschukschichte, dann eine Collodionschichte und darauf die Gelatineemulsionsschichte aufgetragen und zwar so, dafs das Papier sein natürliches Korn auf den Film überträgt. Ebensolche Papiere, jedoch ohne Emulsionsschichte, können zur Verstärkung des fertigen Bildes dienen, indem man die Schichtseiten auf einander quetscht und nach dem Trocknen die Papiere abzieht [3]).

Papiernegative werden besonders für die Zwecke des Gummidruckes, wenn es sich um grofse Bildformate handelt, empfohlen [4]).

Manche Negativpapiere, welche direct als Negative verwendet werden sollen, müssen mit einer Substanz, welche das Papier durchscheinend macht, behandelt werden. Hierzu dienen fette Oele, Vaseline u. s. w. Quénisset [5]) empfiehlt zu diesem Zwecke eine Lösung von Ricinusöl in Alkohol oder von Canadabalsam in Terpentinöl.

Gute Negativpapiere, welche ein directes Copiren gestatten, erzeugt die „Neue Photographische Gesellschaft Berlin“.

Harber [6]) erzeugt trocken abziehbare Films, indem er Barytpapier mit einer Zwischenschichte (collodiumhaltig) überzieht und darauf die Emulsion giefst.

Maraudy liefs sich ein Verfahren zur Herstellung abziehbarer Films patentiren, welches darin besteht, dafs man die Gelatineemulsion auf mit Benzin-Damarharzlösung präparirtes Papier, welches mit einer Schicht Alaun gehärteter Gelatine überzogen ist, aufträgt [7]).

Orthochromatische Platten. Sensibilisirungsmittel.

Zur Herstellung rothempfindlicher Bromsilbercollodionplatten wurde von E. Valenta an Stelle des weit weniger

---

[1]) Brit. Journ. Photogr. Alman. 1902, S. 912. — [2]) D. R.-P. 117300, Kl. 57 b. — [3]) Photogr. Chron. 1901, S. 269. — [4]) Photogr. Rundschau 1901, S. 10. — [5]) Les Phototypes etc. Paris 1901. — [6]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1902. — [7]) Bull. Soc. franç. Photogr. 1901, S. 392.

wirksamen Cyanins das Aethylviolett empfohlen; dieser Farbstoff, das Hexaäthylpararosanilinchlorhydrat, wird in Form einer filtrirten alkoholischen Lösung (1:500) und zwar 25 pro Mille der Bromsilbercollodionemulsion zugesetzt, filtrirt, vergossen und die Platte in einem schwachen Silberbade (2 bis 3 pro Mille Silbernitratgehalt), welches mit Essigsäure angesäuert wird, gesilbert. — Als Rothfilter dient eine Lösung von Tolanroth G (1:500 bis 1:1000). Diese Platten geben eine kräftige Wirkung im Roth, im Orange von der Fraunhofer'schen Linie *B* bis über $D\,{}^1/_2\,E$.

E. Valenta untersuchte ferner eine gröfsere Anzahl von Theerfarbstoffen auf deren Verwendbarkeit zur Sensibilisirung von Trockenplatten resp. Collodionemulsionsplatten. Der Genannte fand unter den von der Firma Holliday & Sons in New York neuerer Zeit hergestellten derartigen Farbstoffen in dem Titanscharlach S[1]) einen besonders günstig wirkenden Sensibilisator.

Dieser Farbstoff löst sich in Wasser und Alkohol leicht mit scharlachrother Farbe; die wässerige Lösung färbt Bromsilber ohne Silberüberschufs ziemlich leicht und absorbirt in etwas concentrirterer Lösung die Strahlen von $C\,{}^1/_2\,D$ an gegen den brechbareren Theil des Spectrums vollkommen so, dafs entsprechend concentrirte Lösungen dieses Farbstoffes sehr brauchbare Farbenfilter für die Zwecke des Dreifarbendruckes abgeben würden.

Verdünntere Lösungen zeigen ein Maximum der Absorption im Grünblau (zwischen *E* und *F*), während im Blau und Violett (von *F* bis über *G*) mehr Licht durchgelassen wird.

Sowohl auf Bromsilbergelatine als auf Bromsilbercollodionplatten wirkt der Titanscharlach S als kräftiger Sensibilisator. Bromsilbergelatineplatten geben mit der wässerigen, 2proc. Ammoniak enthaltenden Lösung (1 Thl. Farbstoff, 40000 Thle. Wasser) gebadet, dann trocknen gelassen und im Spectrographen belichtet, ein Spectrum, welches bei kurzer Belichtung neben dem Bromsilberbande ein fast gleich starkes Band von $B\,{}^1/_2\,C$ bis $D\,{}^1/_2\,E$ reichend zeigt, während bei längerer Exposition ein geschlossenes Band fast gleicher Stärke von *B* bis *H* reichend resultirt. Wesentlich kräftigere Wirkungen erzielt man, wenn man der Badeflüssigkeit beim Sensibilisiren auf 100 ccm 1 bis 2 Tropfen Silbernitratlösung 1:40 zusetzt, aber die Platten sind dann nicht so lange haltbar und müssen getrocknet, innerhalb zweier Tage verbraucht werden. Wenn dieser Farbstoff sich ebenso gut eignet, direct zum Anfärben von Bromsilbergelatine verwendet zu werden, dürfte derselbe berufen sein, bei Herstellung von sogenannten „panchromatischen Platten“ in der Praxis eine Rolle zu spielen.

---

[1]) Constitution ist nicht veröffentlicht worden.

Auch bei Bromsilbercollodionemulsionen wirkt der Farbstoff, wenn er in concentrirter Lösung 10 ccm auf 100 ccm Emulsion der letzteren zugesetzt wird, als sehr kräftiger Sensibilisator. Schon bei kurzen Belichtungen tritt das breite, von *a* bis über *E* reichende Sensibilisirungsband kräftig hervor. Das Maximum der Sensibilisirung liegt bei $C\,{}^1/_2\,D$. Untersucht wurden weiter: die verschiedenen Amidazolfarbstoffe, ferner Titangelb und Titanschwarz, Ingrainschwarz B, Säureschwarz, Disulfinblau, Echtchromblau, -grün und -schwarz der genannten Firma, sowie die Katigen-Farbstoffe der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld, von denen sich die gesperrt gedruckten Farbstoffe als Sensibilisatoren brauchbar erwiesen.

Entwickler.

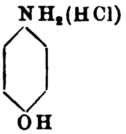
Das von Ellon u. Co.[1]) in den Handel gebrachte sehr reine „Brenzkatechin" erfreut sich auch in Frankreich einer grofsen Beliebtheit und führt dort sowie in England den Namen „Kachin".

Kastner empfiehlt den Metolentwickler für „Standentwickelung", zu welchem Zwecke dieser Hervorrufer weiter als irgend ein anderer Entwickler verdünnt werden kann[2]) (0,5 g Metol auf 2 Liter Flüssigkeit).

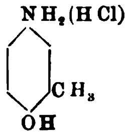
Formaldehyd mit kaustischen Alkalien entwickelt das latente Bild auf Bromsilbercollodium; Alkalicarbonate sind ohne Wirkung [Lüppo-Cramer[3])]. Der Genannte beobachtete ferner, dafs Metolentwickler die Lichtempfindlichkeit der damit behandelten Platten stark drückt, während Hydrochinon dies nicht thut[4]).

Man kann daher während des Entwickelns mit Metol, ohne Gefahr der Schleierbildung besorgen zu müssen, selbst bei nicht völlig sicherem Dunkelkammerlichte den Stand der Hervorrufung controliren.

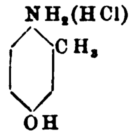
Zu den anderen Entwicklern, von denen sich die bekanntesten, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, vom Paramidophenol ableiten lassen, gehört auch ein Entwickler, welcher von der Firma „Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld" unter dem Namen Edinol in den Handel gebracht wird.



Paramidophenol

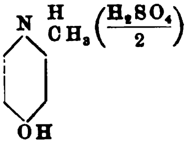


m-Amido-o-kresol

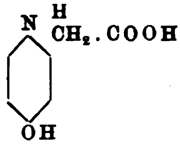


o-Amido-m-kresol

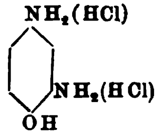
[1]) Photogr. Rundschau 1901, S. 16. — [2]) Ibid. 1901, S. 91. — [3]) Photogr. Corresp 1901, S. 426. — [4]) Ibid. 1901, S. 421.



Metol

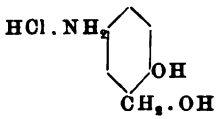


Glycin



Amidol

Das Edinol ist nach den Angaben der Fabrik das salzsaure Salz des m-Amido-o-oxybenzylalkohols; nach Weintraub[1]) ist es als Amidophenolderivat von der Formel:



aufzufassen.

Das Edinol ist eine neue Entwickelungssubstanz von vorzüglichen Eigenschaften; es gehört der Classe der sogenannten Rapidentwickler an und stellt ein schwach gelblich weifses Krystallpulver dar, dessen Base sich durch eine relativ grofse Löslichkeit in Wasser auszeichnet. Diese Eigenschaft des Edinols ermöglicht es, im Gegensatze zu den meisten Rapidentwicklern, auch concentrirte Edinol-Sodaentwickler darzustellen. Einen derartigen Entwickler erhält man z. B. durch Auflösen von 20 g Natriumsulfit in 100 ccm Wasser; dazu werden 10 g Edinol und zur Lösung 50 g krystallisirte Soda gegeben, das Ganze wird auf 200 ccm mit Wasser aufgefüllt. Dieser Entwickler wird zum Gebrauche mit der fünf- bis zehnfachen Menge Wasser verdünnt. Noch concentrirtere Edinollösungen lassen sich herstellen, wenn man den Wasserstoff der Hydroxylgruppen des Edinols durch Natrium oder Kalium ersetzt, indem man zur Auflösung des in Natriumsulfitlösung suspendirten Edinols die berechnete Menge kaustischen Alkalis zusetzt. Bromkaliumzusatz wirkt bei Edinolentwicklern nur wenig verzögernd, dagegen in hohem Grade klar haltend. Als Verzögerer eignet sich eine concentrirte wässerige Lösung von Natriumbicarbonat[2]).

Das Edinol giebt wie das Metol mit Hydrochinon combinirte Entwickler, welche bei rapider Wirkung sehr kräftig gedeckte Negative liefern[3]).

Mit dem Namen Pyrophan bezeichnet die bereits genannte Firma, Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer in Elberfeld, eine neue Entwicklersubstanz, welche sie erzeugt. Das Pyrophan stellt ein Condensationsproduct des Pyrogallols mit Dimethylamin dar und bildet kleine gelbliche Krystalle von eigenthümlichem Geruche.

---

[1]) Photogr. Corr. 1902, S. 324. — [2]) Ibid. 1902. — [3]) Photogr. Mitth. 1902, S. 75.

Die Lösung reagirt alkalisch und entwickelt ohne Alkali (nur mit Sulfit) das latente Bild auf Bromsilbergelatineplatten, färbt die Gelatineschicht nicht und läfst ebenso wie Pyrogallol mit Bromkalium Ueberexpositionen ausgleichen [1]).

Die Wirkung von alkalischem Persulfat auf die organischen Entwickler studirte Namias [2]). Es wurde Hydrochinon, Eikonogen, Diamidophenol, Metol, Glycin und Pyrogallol in den Bereich der Versuche einbezogen. Namias nimmt an, dafs das Persulfat auf diese Verbindungen einwirkt, indem es Wasserstoff entzieht und das Radical HSO_3 nach der Formel:

$$R{<}\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix} + (NH_4)_2S_2O_8 = (NH_4)_2SO_4 + H_2O + R' - HSO_3$$

fixirt, wo R und R′ die organischen Radicale sind.

Sehr charakteristisch verläuft die Reaction bei Hydrochinon, indem sich nach längerer Zeit (einigen Stunden) lange dunkelgrüne, nadelförmige Krystalle bilden. Die Reaction kann durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_4(OH)_2} + \underset{\text{Ammonium-persulfat}}{(H_4N)_2S_2O_8} = \underset{\text{Ammonium-sulfat}}{(H_4N)_2SO_4} + H_2O + \underset{\text{Sulfoderivat des Chinons}}{C_6H_4O_2SO_3}.$$

Nach Waterhouse [3]) bewirkt ein Zusatz von Tetrathiocarbamid und Bromammonium zu einem Entwickler von Eikonogen, Natriumsulfit und Lithiumcarbonat gesetzt vollkommene Umkehrung des Bildes (statt eines Negativs wird z. B. ein Positiv erhalten).

Balagny [4]) empfiehlt, den Eisenoxalatentwickler zum Entwickeln von den Bromsilberpapierbildern mit einem Zusatze von 5 bis 7 Proc. Weinsäure vom Gewichte des verwendeten Eisenvitriols zu verwenden, wodurch sehr reine Weifsen erzielt werden.

Waterhouse [5]) giebt Vorschriften zur Herstellung von Entwicklern, welche neben der eigentlichen Entwicklersubstanz (Hydrochinon oder Eikonogen) statt eines Alkalis Borax enthalten.

Hübl [6]) empfiehlt den Glycinphenolatentwickler, welcher durch Ersetzen des Wasserstoffes der beiden OH-Gruppen im Glycin (s. o.) durch Kalium bei Gegenwart von Kaliummetabisulfit in sehr concentrirter Form dargestellt werden kann.

Bach [7]) fand, dafs sich das Glycin auch sehr gut für die Entwickelung von Bromsilbergelatine-Ferrotypieplatten eigne.

---

[1]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1902. — [2]) Manuale di Chimica fotografica 1901. — [3]) Journ. Camera-Club 1901, S. 68. — [4]) Revue Suisse 1901, S. 225. — [5]) Bull. Soc. franç. 1901, S. 472. — [6]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1902. — [7]) Mitth. d. Actiengesellschaft f. Anilinfabrikation, Mai 1901, S. 45.

Fixiren, Verstärken und Abschwächen des photographischen Silberbildes.

Ueber den Agfa-Verstärker[1]) schrieb R. Namias. Derselbe versuchte mit Erfolg diese Art der Verstärkung auf das nasse Collodionverfahren anzuwenden. Dabei wird nicht nur eine beträchtliche Verstärkung erzielt, sondern das Bild nimmt in der Aufsicht eine vollkommen weifse Farbe an. Durch Behandeln des verstärkten Bildes mit Schwefelammonium wird eine sehr ausgiebige Deckung erzielt, so dafs sich das Verfahren sehr gut für Rasteraufnahmen u. s. w. eignet[2]).

Nach Hauberrisser[3]) verläuft der chemische Vorgang bei der Verstärkung mit Agfaverstärker nach der Gleichung:

$$Ag_2 + Hg(SCN)_2 = Ag_2(SCN)_2 + Hg,$$

bei andauernder Einwirkung von überschüssigem Verstärken tritt Bleichung ein, indem Quecksilberrhodanur gebildet wird:

$$Hg + Hg(SCN)_2 = Hg_2(SCN)_2.$$

NH_3 färbt das gebleichte Bild wieder dunkel.

R. E. Blakesmith und J. L. Garle[4]) empfehlen, das zu verstärkende Negativ mit Sublimatlösung zu bleichen und das weifse aus $AgCl + Hg_2Cl_2$ bestehende Bild mit einer Formalinlösung, welche Aetzkali enthält, zu reduciren, wobei ein grauschwarzes, aus Silber und Quecksilber zusammengesetztes verstärktes Bild resultirt. Die Methode hat den Vortheil, dafs die Verstärkung beliebig oft wiederholt werden kann.

Hélain[5]) schwärzt die mit HgCl gebleichten Negative durch Behandeln mit weinsäurehaltiger Zinndichloridlösung.

E. Valenta[6]) fand, dafs Silberbilder, welche mittelst sehr feinkörniger (sogenannter kornloser) Bromsilbergelatineplatten oder mittelst Chlorsilbergelatineentwickelung oder Auscopiremulsionen, welche gleichfalls nur sehr feines Korn besitzen, erhalten wurden, sich gegenüber der Einwirkung von Schwefelammonium ganz anders verhalten als grobkörnige Silberbilder, z. B. gewöhnliche Bromsilbergelatinebilder, Jodsilbercollodionbilder u. s. w.

Während letztere einfach in Schwefelsilber umgewandelt werden, erfahren die feinkörnigen Silberbilder eine Abschwächung. Das Bild nimmt zwar Anfangs Tonung an, wird aber bei längerer Einwirkung von Schwefelammonium immer blasser, bis es endlich fast verschwindet. Der Genannte wies nach, dafs bei der Einwirkung

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 9, 469 (1899). — [2]) Photogr. Corresp. 1901, S. 488. — [3]) Photogr. Rundschau 1902, S. 29. — [4]) Photography 1901, S. 715. — [5]) Bull. Soc. franç. 1901, S. 285. — [6]) Einwirkung von Schwefelammonium auf Gelatineemulsionssilberbilder. Photogr. Corresp. 1901, S. 302.

von Schwefelammonium auf feinkörnige Silberbilder die Bildung eines heller als normales Schwefelsilber gefärbten Silbersulfides erfolge, welches einen gröfseren Schwefelgehalt besitzt als das normale Silbersulfid.

Einen neuen Abschwächer für Bromsilbergelatinetrockenplatten bringt die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in den Handel. Dieses Präparat bildet ein braunes Pulver, das aus entwässertem Kaliumferrioxalat und Fixirnatron besteht. Der Abschwächer wirkt ähnlich dem bekannten Blutlaugensalzabschwächer [Ferricyankalium und Natriumthiosulfat [1]].

H. v. Beck [2]) empfiehlt ein Gemisch von Fixirnatron und Cyankalium als Abschwächer für Silberpapierbilder. Zur Unterbrechung der Abschwächung dient eine 3 proc. Lösung von Essigsäure.

Lambert zeigte, dafs eine säurehaltige Ferrisulfatlösung [3]) einen Abschwächer für Silberbilder darstellt.

Als sehr gutes Mittel zur Zerstörung von Fixirnatronspuren in photographischen Silberbildern (Negativen, Positivbildern, wie Albumin-, Aristo-, Celloidinpapiercopien u. s. w.) wurde von E. Valenta [4]) das heute bereits im Handel zu sehr mäfsigen Preisen erhältliche Kaliumpercarbonat, welches durch Elektrolyse stark abgekühlter Pottaschelösungen dargestellt wird, empfohlen. Die Wirkung dieses Salzes beruht auf der Oxydation des Fixirnatrons durch den beim Auflösen des Salzes frei werdenden Sauerstoff. — Das $Na_2S_2O_3$ wird in Na_2SO_4 übergeführt und dadurch unschädlich gemacht; hierzu genügen bei schlecht ausgewaschenen Copien sehr geringe Mengen des Salzes.

Wasserstoffsuperoxyd zerstört Fixirnatron nach der Gleichung [Nabl [5])]:

$$2\,Na_2S_2O_4 + H_2O_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaOH.$$

Cartons, wie sie zum Aufcachiren der Copien verwendet werden, empfiehlt E. W. Foxlee [6]) behufs Prüfung zur Hälfte mit Celluloidfolie zu bedecken, ein ziemlich hell copirtes Bild mit der Bildseite aufzulegen, darüber ein Stück angefeuchtetes Rohpapier (Rives) und drei bis vier Lagen feuchtes Filtrirpapier und das Ganze zwischen Glasplatten in eine Cartonpresse zu pressen. Nach einiger Zeit (ein bis zwei Wochen) wird man, wenn der Carton schädliche Substanzen enthält, bemerken, dafs die mit dem Bilde direct in Berührung gewesene Hälfte auf diesem Flecken erzeugt hat, während die zweite Bildhälfte weniger verändert erscheint.

---

[1]) Photogr. Corresp. 1901, S. 641. — [2]) Atelier d. Photogr. 1901, S. 176. — [3]) Amateur-Photograph 1901, S. 88. — [4]) Photogr. Corresp. 1901, S. 235. — [5]) Journ. Chem. Soc. 1901, S. 94. — [6]) Brit. Journ. Photogr. 1901.

Copirpapiere mit Silbersalzen.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs viele ganz vorzügliche Vorschriften zur Bereitung von Collodionemulsionen für den Auscopirprocefs, wenn sie zur Herstellung von Mattpapieren dienen sollen, bei Verwendung von combinirter Gold- und Platintonung zwar schwarze Bilder liefern, dafs aber mit denselben nicht der satte blauschwarze Ton des englischen Platinpapieres erzielt wird.

E. Valenta[1]) fand, dafs das gewünschte Resultat erreicht wird, wenn man als Chlorid Calciumchlorid wählt, einen Theil des zur Fällung von Chlorsilber nothwendigen Chlors als Salzsäure in die Emulsion einführt und andererseits das Silbernitrat zum Theil vor dem Zufügen zur Emulsion in Silbernitratammoniak umwandelt.

Derartige Emulsionen mit einem Silbergehalt von 18 bis 20 g Nitrat auf 1000 ccm Emulsion, von welchem ungefähr 60 Proc. in Form von Silbernitratammoniak zur Anwendung kam, ergaben bei Einhaltung obiger Bedingungen Papiere von hoher Empfindlichkeit, sehr guter Gradation und guter Haltbarkeit. Die Copien auf solchen Celloidinmattpapieren liefern, wenn dieselben der combinirten Goldplatintonung unterworfen werden, Bilder, welche bezüglich Farbe von Platindrucken mit kalter Entwickelung, wie sie mit englischem Platinpapier erhalten werden können, kaum zu unterscheiden sind.

Chlorsilberemulsionspapiere bringt Liesegang unter dem Namen „Panpapier" in den Handel. Dieselben gestatten das Hervorbringen verschiedener Töne je nach der Behandlung.

Chlorbromsilberpapiere für Entwickelung, welche zuerst von J. M. Eder angegeben worden waren, werden von mehreren Fabriken erzeugt und in den Handel gebracht. Solche Fabrikate sind das unter dem Namen „Veloxpapier" bekannte Schnelldruckpapier, ferner wahrscheinlich auch das von der Neuen Photographischen Gesellschaft in Berlin-Steglitz erzeugte Lentapapier. Die Empfindlichkeit dieser Papiere ist verhältnifsmäfsig gering, aber doch genügend grofs, um rasch nach einander eine gröfsere Anzahl Contactcopien herstellen zu können, welche Copien bei Gebrauch der gewöhnlichen Entwickler für Trockenplatten eine satte schwarze Farbe aufweisen.

Emulsionsauscopirpapiere, welche, da das Gold zur Tonung der Copien in der Schichte enthalten ist, nicht getont zu werden brauchen, werden von Lütke und Arndt[2]) (Autopapier), von Brand und Wilde („Doro Emulsionspapier") u. A. in den Handel gebracht. Auch das englische, von Haughton erzeugte

---

[1]) Photogr. Corresp. 1901. — [2]) Photogr. Wochenbl. 1901, S. 306.

„selbsttonende Glanz- und Mattpapier“, sowie das von der „Paget Price Plate Comp.“ in Walford hergestellte selbsttonende Papier gehören hierher [1]). Ein Mattpapier, welches ohne Anwendung einer combinirten Goldtonung im Platintonbade allein schwarze Platintöne liefert, erzeugt die Firma van Bosch und bringt dasselbe als „Negropapier“ in den Handel [2]).

Valenta stellte Versuche mit Cellulosetetracetat an, um dieses Product an Stelle der Nitrocellulose zur Herstellung von Emulsionsauscopirpapieren zu verwerthen. Es gelang, mit Lösungen des Präparates in Chloroform, welche mit Aceton verdünnt wurden, ein Collodium herzustellen, welches sich zur Emulsionsbereitung eignet. — Der Hauptvortheil des Cellulosetetracetats ist, dafs dasselbe aufserordentlich feste, gegen das Abscheuern widerstandsfähige Schichten liefert [3]); ein Nachtheil, dafs es nicht in Alkohol oder Aceton-Alkohol löslich ist, sondern in Chloroform gelöst werden mufs, um dann erst mit Aceton verdünnt zu werden, weshalb das so erhaltene Collodion keinen grofsen Alkoholzusatz verträgt.

In neuester Zeit kommen unter dem Namen „Semi Emaille“ Photographien für Broschen, Hemdknöpfe u. s. w. in den Handel, deren Oberfläche mit einer dünnen Celluloidschicht bedeckt ist. Dieselbe wird unter Vermittelung eines geeigneten Lackes auf das Bild aufgeprefst.

Tonung photographischer Silberbilder.

Nach M. A. Hélain [4]) bewirkt ein Zusatz von Jodkalium zum Rhodangoldtonbad das Entstehen carminrother Töne bei Aristo-(Chlorsilbergelatine-)Copien. H. Kefsler [5]) bemerkt hierzu, dafs auch Rhodangoldtonbäder (nur aus Rhodanammonium, Chlorgold und Wasser bestehend) bei entsprechend langer Einwirkung (10 bis 12 Stunden) carminrothe Töne geben, wogegen bei Zusatz von Kaliumjodid die Tonung nur kurze Zeit, ca. 20 Minuten, beansprucht.

Ein neues Tonungsmittel für Bromsilberpapierbilder giebt Thorne Backer [6]) an. Derselbe benutzt zum genannten Zwecke eine mit Wasser verdünnte Auflösung von Tellur in Königswasser; man erhält damit braune Töne.

Als Tonbad für Aristopapiere empfiehlt Mathew Wilson [7]) Lösungen von Chlorgold und Natriumpikrat in Wasser. Der Genannte veröffentlichte ferner eine Versuchsreihe mit verschiedenen Goldtonbädern, welche Natriumbenzoat, Dinatriumphosphat, bern-

---

[1]) Brit. Journ. Photogr. 1901, S. 426. — [2]) Photogr. Rundschau 1901, S. 149. — [3]) Photogr. Corresp. 1901. — [4]) Bull. Soc. franç. Photogr. 1901, S. 259. — [5]) Photogr. Corresp. 1901, S. 494. — [6]) Brit. Journ. Photogr. 1901, S. 428. — [7]) Ibid. 1901, S. 393.

steinsaures und apfelsaures Natrium, wolframsaures, molybdänsaures und oxalsaures Kali enthielten [1]).

F. Novak [2]) untersuchte den Gold- und Silbergehalt verschieden getrennter Copirpapiere (Albumin- und Celloidinpapier). Er fand, dafs die Rhodangoldbäder (getrennt) bedeutend mehr Gold im Verhältnisse zum Silber auf die Copie niederschlagen als die gemischten Goldfixirbäder, obschon beide Bilder denselben Farbenton zeigen.

Platinotypie, Silbereisencopien.

Bekanntlich werden beim Zusatz von Quecksilberoxydsalzen zur Präparation von Platinpapier Papiere erhalten, welche, mit Oxalat entwickelt, braune Bilder liefern. Die Farbe dieser Bilder erklärt sich durch die Bildung einer braunen Quecksilberverbindung, welche vom Oxalat nicht reducirt wird [3]).

Hübl [4]) empfiehlt das Quecksilbercitrat als Präparationszusatz für braune, sogenannte „Sepiaplatinpapiere". Die Lösung des Salzes stellt man durch Auflösen von 1 Thl. Quecksilberoxyd in 5 Thln. Citronensäurelösung (1:4) dar.

R. Talbot [5]) in Berlin bringt ein Platinauscopirpapier in den Handel, welches die entwickelnde Substanz in der Schicht enthält [im Sinne von Pizzighelli's Auscopirplatinpapier [6])], so dafs man die Copie nur in Wasser von 60° C. zu tauchen braucht, in welchem sich das Bild kräftig entwickelt.

Zur Erzielung brauner Bilder wird das Papier vor dem Eintauchen in warmes Wasser mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, Kaliumcitrat, Citronensäure und Glycerin in Wasser überstrichen.

Für das Lichtempfindlichmachen von Postkarten u. dergl., wo es sich um ein einfaches Verfahren handelt, empfiehlt das Photographische Centralblatt eine Eisensilberlösung, bestehend aus grünem Ferriammoniumcitrat (5), Silbernitrat (1), Bleinitrat (1), Weinsäure (0,5) und Wasser (60), welche mit weichem Pinsel aufgetragen wird. Das copirte Bild wird in einer 4proc. Natriumthiosulfatlösung fixirt [7]).

Cyanotypie, Chromatverfahren.

Namias [8]) constatirte, dafs bei Herstellung der Cyanotyppapiere, zu welchem Zwecke er das von Valenta [9]) empfohlene

[1]) Brit. Journ. Photogr. 1901, S. 442. — [2]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1902, S. 183. — [3]) v. Hübl, Eder's Jahrb. f. Photogr. 1902. — [4]) Photogr. Corresp. 1901, S. 675. — [5]) Photogr. Wochenbl. 1902, S. 82. — [6]) Eder's Handb. d. Photogr. — [7]) Photogr. Chronik 1901, S. 5. — [8]) Progresso fotografico 1901. — [9]) Siehe unser Referat in diesem Jahrb. 6, 525 (1896).

grüne Ferriammoniumcitrat vortheilhaft findet, ein Zusatz von freier Citronensäure (5 Proc.) oder Weinsäure zur Sensibilisirungsflüssigkeit günstig auf die Kraft der Bilder einwirkt, in diesem Falle tritt bei der Belichtung der aus Ferriammoniumcitrat und Ferricyankalium nebst freier Citronensäure bestehenden Schicht nicht die Reduction des Ferriammoniumsalzes zu Ferrosalz, sondern des Ferricyanids zu Ferrocyanid ein und es entsteht unter Mitwirkung der in der Schicht enthaltenen Feuchtigkeit direct Ferroferricyanid, aus dem das Bild besteht.

A. und L. Lumière verwenden statt der bisher in Gebrauch stehenden Ferrisalze das lichtbeständigere Ferrisaccharat (erhalten durch Umsetzung von Baryumsaccharat mit Ferrisulfat). Nach dem französischen Patente wird gelatinirtes Papier mit einer Lösung von Ferrisaccharat bestrichen und im Dunkeln trocknen gelassen. Das so präparirte Papier ist gut haltbar, das Bild wird nach dem Copiren mit einer Lösung von Blutlaugensalz hervorgerufen.

Chambon [1]) verwendet als Zusatz zur Cyanotyppapierpräparation Gummi arabicum und Weinsäure resp. Ammoniumtartrat.

Auf dem Gebiete der Chromatphotographie sind mehrfache Neuerungen zu verzeichnen.

Hauberrisser [2]) benutzt das Verhalten des Chromoxyds mit Kaliumbichromat nach der Gleichung:

$$Cr_2O_3 + K_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 . CrO_3 + K_2CrO_4$$

zur Verstärkung von Chromatbildern, indem er das chromsaure Chromoxyd der Bilder durch Belichtung oder Behandlung mit Reductionsmitteln [H_2S, $Ca(SH)_2$] zu Cr_2O_3 reducirt und die Bilder dann mit Kaliumbichromatlösung behandelt.

Der Primulinprocefs von Green, Crofs und Bevan [3]) wurde von Ruff und Stein [4]) modificirt.

E. Weingärtner [5]) präparirt Papier mit einer aus Natriumbichromat, Mangansulfat, Wasser und Gummilösung bestehenden Lösung, läfst trocknen, copirt, wässert u. s. w. Das Bild wird dann mit einer Lösung von Anilinchlorid und Gummi in Wasser, welche mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert wurde, überstrichen, wobei sich an den Bildstellen Emeraldin bildet und das Bild blau wird.

Die Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin nahm D. R.-P. 116177 auf ein Verfahren zur Erzeugung einfarbiger Bilder durch Behandeln des Chromatbildes mit bisulfithaltigen wässerigen Lösungen von Verbindungen,

---

[1]) Photogr. Chronik 1901, S. 211. — [2]) Photogr. Rundschau 1901, S. 200. — [3]) Eder's Handb. d. Photogr. 4, 5, 561. — [4]) Journ. of the Soc. of Arts 1901, S. 101. — [5]) Photogr. Centralbl. 1901, S. 267.

welche durch Chromdioxyd in färbende Substanzen umgewandelt werden. Solche Verbindungen sind z. B. p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-phenylendiamin, Toluylen-p-diamin, 1,5-Naphtylendiamin, p-Amidophenol, Methyl-p-Amidophenol, o-p-Diamidophenol, β-Triamidophenol, Pyrogallol, 1,5-Dioxynaphtalin, p-Amidodiphenylamin, p-Diamidodiphenylamin, Anilin, Dimethylanilin und ein Zusatzpatent (D. R.-P. 123292) auf die Anwendung von Gemischen oxydabler farbbildender Substanzen, welche durch Chromdioxyd in färbende Substanzen umgewandelt werden.

Identisch mit diesem Verfahren ist der von Abel[1]) beschriebene Procefs zur Herstellung von Photographien mit Chromsalzen und Paraphenylendiamin.

Durch Behandeln des Chromatbildes auf Papier mit einer Lösung von Quecksilbernitrat und Kaliumbichromat in Wasser wird ein rothes Bild erhalten, das Goldtönung annimmt[2]).

Ein Copirpapier, welches mit dem Pigmentpapier einige Aehnlichkeit hat und dem bekannten Artiqueverfahren ähnlich in der Behandlung ist, wird unter dem Namen Fresson-Papier in den Handel gebracht. Das Papier wird chromirt, getrocknet, belichtet und mit einem Gemisch von feinen Sägespänen und Wasser entwickelt. Diese Behandlung ist leicht auszuführen[3]).

Pigmentdrucke auf Metall, mit Metallschichten präparirte Holzflächen oder Metallpapier, „metalline Photographien“, geben unter Umständen sehr schöne Effecte und werden die Metallunterlagen für solche Bilder von mehreren Firmen in den Handel gebracht[4]), so z. B. von der Pforzheimer Doubléfabrik K. Winter, welche mit einer Netzstructur versehene solche Platten für die Zwecke der photokeramischen Bildherstellung mittelst Pigmentübertragung erzeugt, sowie von der Firma A. Moll in Wien, welche metalline Platten für Pigmentphotographie in den Handel bringt[5]).

Nach Hauberrisser[6]) ist der Vorgang bei der Ozotypie[7]) folgender: Das primäre braune Bild, aus Chromsesquioxyd (chromsaurem Chromoxyd) bestehend, oxydirt das Hydrochinon. Die Oxydationsproducte des Hydrochinons, sowie das zu gleicher Zeit entstehende Manganacetat machen die Gelatine in heifsem Wasser unlöslich und erzeugen dadurch das Pigmentbild.

A. Haddon[8]) eliminirt das Hydrochinon, indem er das Pigmentpapier in stark verdünnte Essigsäure legt, dann auf das primäre Bild aufquetscht und trocknen läfst, worauf nach Verlauf

---

[1]) Brit. Journ. Photogr. Alman. 1902, S. 901. — [2]) Amer. Ann. d. Photogr. 1901, S. 310. — [3]) Photogr. Notizen 1902, S. 21. — [4]) Eder's Jahrb. f. Photogr. 1902. — [5]) Moll, Photogr. Notizen 1902, S. 115. — [6]) Photogr. Rundschau 1901, S. 113—117. — [7]) Siehe dieses Jahrb. 9, 473 (1899). — [8]) „Photography“ 1901.

von 15 Stunden die Papiere in kaltem Wasser 20 Minuten belassen und schliefslich in Wasser von 41° C. gebracht werden, worin sich das Bild entwickelt. Es entsteht Chromacetat, welches das Unlöslichwerden der Gelatine an den betreffenden Stellen zur Folge hat.

Ferd. Dommer in Paris erhielt ein Patent (D. R.-P. 114923) auf ein Verfahren, wonach Gewebe mit Natriumnitroprussidlösung getränkt, getrocknet und unter einem Negative belichtet werden. Das hierbei an den belichteten Stellen entstandene unlösliche Eisensalz wirkt als Beize für verschiedene Beizenfarbstoffe, mit welchen dann gefärbt wird.

Für die Zwecke des Gummidruckes[1]) werden von verschiedenen Firmen bereits mit der Farbstoffgummilösung u. s. w. präparirte Papiere in den Handel gebracht, so z. B. von A. Hochheimer[2]) in Frankfurt a. M.

---

[1]) Siehe dieses Jahrb. 9, 474 (1899). — [2]) Photogr Corresp. 1901, S. 327.

AUTORENREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

SACHREGISTER.

A.

B.

C.

D.

E.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.